SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wiss.-photogr. Institut
der Techn. Hochschule
DRESDEN A 24, George-Bähr-Str. 1

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Hofrat Prof. Dr. **Josef Maria Eder**

o. em. Professor für Photochemie an der technischen Hochschule in Wien, em. Direktor der Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, wirkl. Mitglied der Akademie der Wissenschaften in Wien und der Kais. Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher in Halle a. S.

Dritter Band, dritter Teil

Halle (Saale)
Verlag von Wilhelm Knapp
1932

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sensibilisierung und Desensibilisierung

Herausgegeben

von

Hofrat Prof. Dr. **Josef Maria Eder** und Dr. **Lüppo-Cramer**
unter besonderer Mitwirkung von Dr. R. Schuloff,
Dr. G. Sachs, Prof. Dr. J. Eggert, Dr. W. Dieterle
und Dr. M. Biltz

Mit 67 Abbildungen

Wiss.-photogr. Institut
der Techn. Hochschule
DRESDEN A 24, Georg-Bähr-Str. 1

dk. A 1t 1

Halle (Saale)
Verlag von Wilhelm Knapp
1932

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

zell1 m001 MAG PM2(R2017 8 19560

544843 14

Sächsische Landesbibliothek -
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden

1 2 MAI 2000

D-sob-3

Standort: 05 GPH

001-002

AP 93400 E22-3,3.

Copyright by Wilhelm Knapp, Halle (Saale)

2000.8.016733.001

VORWORT.

In den Vorworten zu den vorhergehenden Teilen dieses Bandes wurde die bei der Neuauflage sich herausstellende Notwendigkeit einer Einreihung des gesamten Materials in mehrere Teilbände genügend begründet. Der vorliegende Teilband „Sensibilisierung und Desensibilisierung" bringt als etwas ganz Neues die sehr ausführliche Chemie der sensibilisierenden und desensibilisierenden Farbstoffe aus der Hand des Herrn Dr. R. Schuloff, der als langjähriger Mitarbeiter des verstorbenen E. König für diese Aufgabe wohl ganz besonders prädestiniert schien und der seinerseits sich mit Herrn Dr. G. Sachs in die Arbeit teilte. Der ebenso wichtige Abschnitt über die Anwendung der Sensibilisatoren in der Praxis wurde von Herrn Dr. W. Dieterle (I. G. Farbenindustrie A.-G. [Agfa]) bearbeitet, dem hierbei die reichen praktischen Erfahrungen und wissenschaftlichen Hilfsmittel seines Werkes zur Verfügung standen. Das gleiche gilt für die Abschnitte „Farbensensitometrie" und „Lichtfilter" von Herrn Dr. M. Biltz (I. G. Farbenindustrie A.-G. [Agfa]). Der fünfte Abschnitt: „Neue Beiträge zur Kenntnis der Desensibilisierung" von Lüppo-Cramer ergänzt das in Bd. II, 1 niedergelegte Material auf diesem neuen Gebiete bis zum heutigen Stande.

Herrn Prof. Dr. J. Eggert, dem Leiter des wissenschaftlichen Zentrallaboratoriums der Photographischen Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. [Agfa] sprechen wir unsern besten Dank aus für seine Mitarbeit an der Redaktion der aus seinem Laboratorium hervorgegangenen Abschnitte.

Wien und Schweinfurt, Dezember 1931.

J. M. Eder und **Lüppo-Cramer.**

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

INHALTSVERZEICHNIS.

ERSTER ABSCHNITT

DIE CHEMIE DER FARBENSENSIBILISATOREN UND DESENSIBILISATOREN

von Dr. Robert Schuloff und Dr. Georg Sachs in Wien

Seite

Vorbemerkung 1

Erstes Kapitel. Chemie der Farbensensibilisatoren 3

I. Zyanine und Isozyanine 9

A. Zyanine (Lepidozyanine) 16

1. Zyanin (Amylzyanin, Chinolinblau) 16

2. Äthylzyanin 18

3. Äthylzyanin T 19

B. Isozyanine 19

1. Äthylrot 19

2. 2′-Methyl-1, 1′-diäthylisozyanin 24

3. Pinaverdol (Sensitolgreen) 25

4. Orthochrom (Orthochrom T) 26

5. Pinachrom 27

6. Pinachromviolett 29

Anhang. Apozyanine 32

II. Pseudozyanine 35

III. Chinolinrot 38

IV. Karbozyanine 44

1. Pinazyanol (Sensitolred) 52

2. Pinachromblau 55

3. Pinazyanolblau 56

4. Dizyanin und Pseudodizyanin 58

5. Dizyanin A 62

6. Kryptozyanin und Neozyanin 63

V. Thio-, Indo- und Oxozyanine 67

Nachtrag 190

A. Thiozyanine 72

1. Eigentliche Thiozyanine 73

2. Thioisozyanine 73

3. Thiopseudozyanine 74

4. Thiokarbozyanine 74

B. Oxozyanine 76

Oxokarbozyanine 76

SLUB Wir führen Wissen.

gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite

C. Indozyanine 77
1. Indopseudozyanine 77
2. Indokarbozyanine 77
VI. Gruppe des Pinaflavols 80
1. Pinaflavol 84
2. Chinolinabkömmlinge 87
3. Abkömmlinge anderer Ringsysteme 88
VII. Akridinfarbstoffe 92
1. Chrysanilin (Phosphin) 92
2. 3,6-Diaminoakridin 96
3. Akridingelb 96
4. Akridinorange (Akridinorange NO, Rhodulinorange) 99
VIII. Phthaleine (Triphenylmethanfarbstoffe) 103
1. Fluoreszein 107
2. Eosin 110
3. Erythrosin 112
4. Rose bengale 113
Anhang: Äthylviolett 114
Abschluß 118
Zweites Kapitel. Chemie der Desensibilisatoren 122
I. Anorganische Desensibilisatoren 132
II. Desensibilisierende Entwicklersubstanzen 133
III. Desensibilisatoren aus der Klasse der Chinonimidfarbstoffe 135
A. Desensibilisatoren aus der Klasse der Phenazinfarbstoffe 136
1. Safranine 136
2. Dem Safranin verwandte Farbstoffe 139
3. Eurhodine 144
B. Indamine, Indophenole, Oxazine, Thiazine 145
IV. Gruppe des Pinakryptols 146
1. Pinakryptol 148
2. Pinakryptolgelb 149
3. Andere Farbstoffe der Pinakryptolklasse 151
V. Stickstoff-Analoga der Sensibilisatoren 158
1. Pinaflavol-Analoga 158
2. Pinazyanol-Analoga 161
VI. Nitrofarbstoffe 162
1. Nitrofarbstoffe 162
2. Nitrierte Farbstoffe 163
VII. Andere Farbstoffklassen 164
1. Triphenyl- und Diphenylmethanfarbstoffe 164
2. Phthaleine 166
3. Azofarbstoffe 166
4. Andere Farbstoffe 167
VIII. Einige Handelsprodukte 168
Schluß 171

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ZWEITER ABSCHNITT

DIE HERSTELLUNG VON FARBENEMPFINDLICHEN SCHICHTEN
von Dr. W. Dieterle, Dessau

Inhaltsverzeichnis siehe Seite 207

DRITTER ABSCHNITT

FARBENSENSITOMETRIE
von Dr. M. Biltz, Dessau

Seite 243
1. Monochromatisches Licht 245
2. Farbentafeln 251
3. Farbentransparente 258

VIERTER ABSCHNITT

LICHTFILTER
von Dr. M. Biltz, Dessau

Seite 261
1. Korrektions- und Effektfilter 263
2. Filter für Teilnegative 266
3. Schutzfilter 267
4. Sensitometerfilter 271

FÜNFTER ABSCHNITT

NEUE BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER DESENSIBILISIERUNG
von Dr. Lüppo-Cramer

Seite 275
Erstes Kapitel: Allgemeines zur Theorie der Desensibilisierung 276
Zweites Kapitel: Konzentrationsanomalien bei den Ausbleichreaktionen . . . 290
Drittes Kapitel: Zur Waschechtheit des gefärbten Bromsilbers 297
Viertes Kapitel: Zur Desensibilisierung lichthoffreier Platten 298
Fünftes Kapitel: Zur Desensibilisierung panchromatischer Schichten 300
Sechstes Kapitel: Über Bildzerstörung bei der Hellichtentwicklung 306
Siebentes Kapitel: Eine neuartige Verstärkung des latenten Bildes auf desensibilisierten Schichten 313
Achtes Kapitel: Die Ausbleichreaktionen und die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz. Stationärer Zustand auf desensibilisierten Schichten . . 319
Neuntes Kapitel: Desensibilisierung und Bromakzeptoren 325
Zehntes Kapitel: Zur Schleierbildung durch desensibilisierende Farbstoffe . . 337

Ergänzung der Fußnoten auf Seite 200:

„Eine übersichtliche Zusammenstellung von Badevorschriften für basische Farbstoffe findet sich in: E. von Angerer, Wissenschaftliche Photographie (Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., 1931) Seite 41 u. f., speziell Seite 51."

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ERSTER ABSCHNITT.

DIE CHEMIE DER FARBEN-SENSIBILISATOREN UND DESENSIBILISATOREN

von

Dr. Robert Schuloff und Dr. Georg Sachs in Wien.

Vorbemerkung.

Als der erstgenannte Verfasser den ihm zuteil gewordenen ehrenvollen Auftrag, eine Chemie der Sensibilisatoren und Desensibilisatoren für die Neuauflage des „Ausführlichen Handbuches der Photographie“ von Hofrat Dr. Josef Maria Eder, Professor an der technischen Hochschule in Wien (Halle a. Saale, Verlag von Wilhelm Knapp, 1927), zu schreiben, übernahm, da schwebte den Herausgebern und ihm in erster Linie das Ziel vor Augen, insbesondere den an Hochschulen und höheren Fachschulen wissenschaftlich und praktisch herangebildeten Photographen einen Überblick über die zahlreichen, in der Literatur sehr zerstreuten Forschungsergebnisse auf diesem Gebiete zu geben.

Nachdem die Arbeit in diesem Sinne, Hand in Hand mit dem zweitgenannten Verfasser, begonnen worden war, erschien es den beiden Verfassern verlockend und auch einem Bedürfnis entsprechend, die übernommene Aufgabe derart durchzuführen, daß sie nicht nur dem vorwiegend praktisch ausgebildeten Photographen, sondern auch dem mit der Photographie wenig vertrauten wissenschaftlichen Chemiker nützliche Dienste leisten sollte. Es wurde daher der Rahmen für die vorliegende Abhandlung bedeutend weiter, als ursprünglich beabsichtigt war, gehalten. Manche theoretische Fragen, die für den Praktiker ohne Belang sind, wurden behandelt, der Weg, den die chemische Forschung auf diesem Gebiete von den Anfängen bis zu

ihrem heutigen hohen Entwicklungsstand gegangen ist, mußte geschildert werden, alle in der Literatur vorhandenen Arbeiten und Angaben, soweit sie sich in den Rahmen dieser Publikation einfügen, wurden wenigstens zitiert, zum großen Teile auch mehr oder minder eingehend behandelt, so daß wir uns der Hoffnung hingeben, daß die vorliegende Abhandlung auch weitergehenden Ansprüchen, als sie der Praktiker stellt, gerecht werden dürfte.

Immerhin stellt unser Beitrag ein Kompromiß dar, und dürfte als solches manche Lücke enthalten. Wir hoffen aber, daß die Beschränkung, die wir uns auferlegt haben, keine ungünstige Aufnahme finden wird, da eine noch weitergehende Behandlung der vorliegenden Materie für die Lösung der uns gestellten Aufgabe nur abträglich gewesen wäre.

Wir wollen an dieser Stelle nicht unterlassen, vor allem Herrn Hofrat Professor Dr. J. M. Eder und Herrn Dr. H. Lüppo-Cramer unseren Dank für ihre überaus wertvolle, uns geleistete Unterstützung auszusprechen. Ebenso stellen wir mit Dank und Anerkennung fest, daß uns auch die mehrfachen Ratschläge und Informationen, die uns von seiten der Herren Dr. Dieterle und Dr. Dürr von der I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa) zuteil geworden sind, nicht ohne Nutzen waren.

Schließlich gibt der erstgenannte Verfasser noch der Hoffnung Ausdruck, daß die vorliegende Arbeit dazu beitragen möge, die unvergleichlichen Verdienste des Herrn Dr. Ernst König, seines unvergeßlichen Lehrers, Freundes und Vorgesetzten, von dem vor allem die Mehrzahl der wichtigsten in der Praxis verwendeten Sensibilisatoren herrühren, um den Ausbau eines Spezialgebietes der Photographie, nämlich der „Orthochromasie", ins rechte Licht zu rücken.

Die Verfasser.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Erstes Kapitel.

Chemie der Farbensensibilisatoren.

Das Problem, einen der größten Mängel der Photographie, nämlich die falsche Wiedergabe der Farben durch die gewöhnliche photographische Platte*) zu beseitigen, ist ungefähr so alt wie die Photographie selbst. Es dauerte jedoch von den ersten Anfängen der Photographie an gerechnet Jahrzehnte, bis es H. W. Vogel gelang, durch scharfsinnige Verfolgung einer zufälligen Beobachtung den Weg zu finden, das vorwiegend für Violett und Blau empfindliche Bromsilber für jeden Bezirk des Spektrums empfindlich zu machen.

In interessanter Weise schildert einer der hervorragendsten Photochemiker, der leider schon in verhältnismäßig jungen Jahren verstorbene Dr. E. König, dem die Mehrzahl der heute in der Praxis verwendeten wichtigeren Sensibilisatoren zu verdanken ist, die Geschichte der Vogelschen Entdeckung in seinem Buche: „Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten“**):

„Im Jahre 1873“, so berichtet er, „verwandte Vogel bei seinen Studien über die photographische Wirkung des Sonnenspektrums unter anderem auch englische Bromsilbertrockenplatten, deren Schicht zur Vermeidung von Lichthöfen mit einem unbekannten Farbstoff rötlich gefärbt war. Diese Platten zeigten bei Aufnahmen von farbigen Körpern nicht den geringsten Unterschied von gewöhnlichen photographischen Platten; sie gaben das Blau hell, das Gelb und Rot dunkel wieder.

Ganz anders war das Verhalten derselben im Sonnenspektrum; sie zeigten zwar wie gewöhnliche Platten eine Abnahme der Empfindlichkeit nach Grün hin, dann aber wieder eine Zunahme im Grün selbst. Vogel kam nun sofort auf die Vermutung, daß hier der bei-

*) Über die verschiedene Empfindlichkeit des Auges und der photographischen Platte gegenüber den einzelnen Farben s. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, Halle 1927, S. 275ff.

**) 2. Auflage, S. 24.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gemengte Farbstoff von Einfluß sei und daß die Absorption desselben für grünes Licht eine Rolle spiele. In der Tat zeigte eine Platte, aus welcher er den Farbstoff mit Alkohol auswusch, jenes abnorme Verhalten im Sonnenspektrum nicht mehr. Vogel fand dann, daß andere dem Bromsilber mit Absicht beigemengte Farbstoffe*) einen ähnlichen Einfluß ausübten und stellte den Satz auf, daß bei der Lichtempfindlichkeit photographischer Platten nicht nur die Lichtabsorptionsfähigkeit der empfindlichen Silbersalze selbst, sondern auch die Lichtabsorptionsfähigkeit beigemengter Substanzen eine wichtige Rolle spiele.

Vogel experimentierte um jene Zeit meist mit Trockenplatten, die damals noch nicht die Vollkommenheit erreicht hatten wie heutzutage, und bemerkte auch alsbald, daß manche Farbstoffe durch Zersetzung der photographischen Präparate störende Nebenwirkungen ausübten. Daher erklärte er in seiner ersten, über diesen Gegenstand geschriebenen Abhandlung: ‚Freilich werden noch viele Untersuchungen nötig sein, um dieses neu entdeckte Gebiet für die praktische Photographie auszunutzen. Das Prinzip aber, mit dessen Hilfe wir endlich das älteste Übel der Photographie, die falsche Wiedergabe der Farben, überwinden können, ist gefunden und dadurch ein hoffnungsreicher Blick in die Zukunft unserer Kunst eröffnet.‘“ Vogels Angaben fanden anfangs wenig Glauben. Namhafte Forscher stellten seine Resultate als irrtümlich hin, weil ihre eigenen Experimente mißlangen, bis in den Jahren 1874/75 Edmond Becquerel und Waterhouse neue sensibilisierende Farbstoffe fanden und die Richtigkeit der Vogelschen Versuche bestätigen konnten**). Bemerkenswert ist, daß Becquerel u. a. auch mit Chlorophyll arbeitete***).

Vogel hatte die Bedeutung seiner Entdeckung bei weitem nicht überschätzt. Die Tatsache, daß beigemengte Farbstoffe das Bromsilber-Kollodium für grüne, gelbe und rote Lichtstrahlen empfindlich machen (sensibilisieren), wenn sie diese absorbieren, wurde nicht nur durch ihn, sondern auch durch andere Forscher weiter verfolgt. Sie wurde von Männern wie Waterhouse, Becquerel u. a.

---

*) Es waren Triphenylmethan-Farbstoffe wie Korallin, Naphthalinrot, Anilingrün und Aldehydgrün. (B. 6, 1302, [1873]; Pogg. A. 153, 218, [1874].) S. dieses Handb. I. 1., S. 638.

**) E. König, Die Praxis der Farbenphotographie, V. Aufl., neu bearbeitet und erweitert von Dr. K. Jacobsohn.

***) C. r. 79, 185 (1874).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bearbeitet und von Ducos du Hauron und Cros, sowie Eder u. a. praktisch verwertet.

Anfangs*) erzielte man nur mit Kollodiumschichten Erfolg, weil das Kollodium an und für sich für die meisten Farbstoffe sich indifferent verhält und somit die Reaktion vom Farbstoff auf Bromsilber rein zutage treten kann. Diese Feststellung steht in Übereinstimmung mit einer Bemerkung von E. König**): „Es gibt unseres Wissens keinen Sensibilisator für Trockenplatten, der in der Kollodiumemulsion unwirksam wäre — andererseits sind aber sehr viele Sensibilisatoren, welche sich für die Sensibilisierung von Kollodiumemulsionen eignen, wie z. B. Mono- und Dibromfluoreszein, Akridingelb und Äthylviolett, nicht imstande, eine nenneswerte Sensibilisierung von Trockenplatten zu bewirken.“ Die damals üblichen Farbensensibilisatoren erwiesen sich bei Bromsilber-Gelatine anfangs von so zweifelhafter Wirkung, daß H. W. Vogel die Trägheit der Bromsilbergelatine gegen optische Sensibilisatoren als Merkmal dieser „Modifikation“ des Bromsilbers ansah, obschon ihm die schwache sensibilisierende Wirkung z. B. von Anilinrot bekannt war. Da traten die Firma Attout (genannt Tailfer) und Clayton mit einem französischen Patente hervor (Fr. Pat. 152645 vom 13. Dezember 1882, resp. 29. März 1883), nach welchem Bromsilbergelatine durch das von J. Waterhouse namhaft gemachte Eosin stark gelb-empfindlicb gemacht wird. Sie nannten diese Platten „isochromatische“ und verwendeten sie zum Photographieren von farbigen Geweben usw.

Mit der Untersuchung von Farbensensibilisatoren befaßten sich in der Folgezeit u. a. H. W. Vogel, Schumann und insbesondere die Wiener Photochemiker unter Führung von J. M. Eder. Es lieferte von diesen zuerst Eder systematische Untersuchungen dieser Farbstoffe und des Zusammenhanges ihrer Konstitution mit der Sensibilisierung, welche Arbeiten später von ihm in Gemeinschaft mit Valenta, dann von letzterem allein fortgesetzt wurden, und woran sich die Arbeiten von Eberhard, Eckhard, Hinterberger und Ruh anschlossen.

Durch die Forschungen dieser Männer in Verbindung mit der Ausgestaltung der organisch-chemischen Synthese nahm und nimmt die Zahl der verwertbaren optischen Sensibilisatoren ständig zu. (Dabei versteht Eder in Übereinstimmung mit Vogel unter op-

---

*) Eder, Handb. d. Photogr. V. Aufl., 3. Teil, S. 148.

**) E. König, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, 1921, S. 43.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

tischen Sensibilisatoren im Gegensatz zu den chemischen Sensibilisatoren solche Farbstoffe und sich ähnlich verhaltende Stoffe, die infolge ihrer eigenen Lichtabsorption die Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der lichtempfindlichen Grundsubstanz gegen neue Zonen des Spektrums bewirken, für welche die Grundsubstanz vorher wenig oder nicht farbenempfindlich war.)

Die als erste verwendeten Sensibilisatoren machten die photographische Platte nur im Gelbgrün empfindlich. Eder ersetzte für diese Platten die Bezeichnung „isochromatisch“ durch das Wort „orthochromatisch“*). Die Bewegung ging nun weiter dahin, die Empfindlichkeit auch auf den Bereich der roten Strahlen auszudehnen. Zu diesem Zweck durchsuchte man die Farbstoffe, die durch die Tätigkeit der Farbstoffabriken in großer Zahl zur Verfügung standen, auf ihre Brauchbarkeit und fand tatsächlich unter ihnen viele optisch wirksame Substanzen. Doch zeigte die Mehrzahl andere schwere Mängel, wie eine erhebliche Verlängerung der erforderlichen Expositionsdauer oder Schleierbildung der mit ihnen behandelten Platten u. a. m. Unter ihnen befanden sich zahlreiche Azofarbstoffe, aber auch Vertreter fast aller übrigen Farbstoffgruppen. Sie sind in der 5. Auflage dieses Handbuches enthalten, haben aber heute nur noch historisches Interesse. Erst die Herstellung geeigneter Zyanine**) und Isozyanine, die wir zumeist den Arbeiten von E. König verdanken, haben uns in den Besitz von Farbstoffen gesetzt, die den aufgestellten Anforderungen entsprachen. Mit ihrer Hilfe gelang es, die photographischen Platten ohne anderwärtige, empfindliche Schädigungen auch im Rot zu sensibilisieren und so zu allgemeinempfindlichen „panchromatischen“ Platten zu gelangen.

Neben den zyaninartigen Körpern haben die alten sauren Phthaleinfarbstoffe, wie das Eosin, von denen die Entwicklung der Farbensensibilisierung überhaupt ihren Ausgang genommen hatte, ihre hohe Bedeutung gewahrt. Der wichtigste Sensibilisator der ganzen Gruppe ist das von Eder in die Praxis eingeführte Erythrosin, das in fast allen orthochromatischen Platten des Handels enthalten ist. Die Präparation der farbenempfindlichen Platten geschieht entweder durch Färben der Emulsion oder der fertigen Platten. Erfahrungsgemäß sind die auf die letztere Art hergestellten „Badeplatten“ sehr viel

---

*) Phot. Korr., 1884, 311.

**) Das Sensibilisierungsvermögen des Zyanins ist bereits 1875 von Vogel erkannt worden.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

„farbenempfindlicher“ und für die Selbstpräparation kommen ja auch nur diese in Betracht. Lüppo-Cramer hat die Erklärung dafür gegeben, warum in der Emulsion gefärbte Platten weniger farbenempfindlich sind als die der gleichen Emusion entstammenden Badeplatten. An der geringeren Farbenempfindlichkeit sind die Spuren an Bromkali schuld, die jede Trockenplatte enthält. Befreit man eine in der Emulsion gefärbte Platte durch sorgfältiges Wässern völlig von Bromkalium, so zeigt sie die gleiche Farbenempfindlichkeit wie eine Badeplatte*).

Im folgenden soll eine Aufzählung jener Farbstoffe gebracht werden, die in der früheren Auflage**) als praktisch verwertbare Sensibilisatoren besprochen sind, insoweit sie an dieser Stelle der Neuauflage nicht mehr ausführlicher behandelt werden. Nur von der Nennung solcher Farbstoffe, die ausdrücklich als minderwertige oder mittelmäßige Sensibilisatoren bezeichnet sind, soll hier Abstand genommen werden.

Von den auch heute noch wichtigen Phthaleinen werden das Phloxin, Methyleosin, Äthyleosin, Safrosin und Naphthofluoreszcin in dieser Auflage nicht mehr ausführlich behandelt, ebensowenig ihre nächsten Verwandten, das Pyronin, Saccharoeosin, Zyklamin und Rose des Alpes. Gänzlich verschwunden sind heute die Azofarbstoffe, von denen in der älteren Auflage eine reiche Zahl angeführt ist: Ponceau 3 R, Phenolponceau, Wollschwarz 4 B und 6 B, Dianilschwarz G und R, Toluylenschwarzblau B, Diamintiefschwarz Cr., Baumwollenschwarz B, Neu-Toluylenbraun, Palatinschwarz G und R, Karbidschwarz, dann die ebenfalls hierher gehörigen Benzidinfarbstoffe Kongo, Benzopurpurin, Kongorubin, Diazoschwarz B H N und 3 B, Alkalirotbraun G R, Plutoschwarz 4 B, Azomauve, Glyzinrot, Glyzinkorinth, Oxaminscharlach B, Oxaminviolett G R, Oxaminschwarz B R, Benzonitrolbraun, Benzonitroldunkelbraun, Diamineralblau. Aus der Fuchsinreihe werden Grenadin, das rote Korallin und das Formylviolett S und 4 B, von den Alizarinfarbstoffen Alizarinblau und Anthrazenblau angeführt. Zur Klasse der Oxazine gehören Irisblau und Diazoresorufin, zur Klasse der Azine das Magdalarot, die Induline und Nigrosine, unter denen wieder das

---

*) Wir sind in dieser Ausführung dem bereits zitierten Buch von E. König, S. 31, gefolgt.

**) 3. Teil, S. 171—190.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bleu Coupier und das Nigrosin B als besonders geeignet empfohlen werden. Von Interesse ist es, daß sogar das in diese Klasse gehörige Safranin, das heute als der Typus der Desensibilisatoren gilt, damals noch als mittelmäßig guter Sensibilisator für Grün beschrieben wurde. Dieser Farbstoff vereint nämlich, wie übrigens auch viele andere, eine Verschiebung der relativen Farbenempfindlichkeit mit einer derartigen Verminderung der Gesamtempfindlichkeit, daß es von dem Standpunkt, den man einnimmt, abhängt, ob man ihn zu den Sensibilisatoren oder Desensibilisatoren zählt. Auf die Farbstoffe der Akridingruppe soll auch in dem vorliegenden Beitrag ausführlich eingegangen werden, obwohl sie in der Praxis nur beschränkte Bedeutung besitzen. Die Chemie der Chinolinfarbstoffe befand sich zu jener Zeit erst im Anfang ihrer Entwicklung. Nur das Zyanin, das Chinolinrot und die Kombination beider, das Azalin, sind in der 5. Auflage erwähnt. Die Konstitution der genannten Farbstoffe ist heute größtenteils bekannt und findet sich in den Farbstofftabellen von Schultz sowie im Colour Index angegeben.

Zu der Unzahl von Farbstoffen, welche für Sensibilisierungszwecke empfohlen worden sind, kommen noch jene Farbstoffe, die in den Laboratorien der Farbstoffabriken aufgefunden wurden, die aber der Allgemeinheit unbekannt blieben, da die Fabriken an ihrer weiteren Auswertung kein Interesse hatten. Sie teilen mit so vielen anderen Ergebnissen der industriellen Forschungs-Laboratorien das Schicksal, der Wissenschaft oft viele Jahre vorenthalten zu werden oder gar ganz unter den Tisch zu fallen. Wir wollen uns im folgenden eingehender nur mit der Chemie jener Sensibilisatoren befassen, welche auch heute noch ein größeres praktisches oder theoretisches Interesse besitzen. Zunächst wollen wir jene Farbstoffe aufzählen, die heute nach E. König*) als die wichtigsten Sensibilisatoren anzusehen sind. Es sind dies von Säurefarbstoffen: Monobromfluoreszein, Dibromfluoreszein, Tetrabromfluoreszein (d. i. Eosin), Dijodfluoreszein, Tetrajodfluoreszein (d. i. Erythrosin), Rose bengale; von basischen Farbstoffen: Äthylviolett, Äthylrot, Orthochrom, Pinaverdol, Homokol, Isokol, Pinazyanol, Äthylzianin, Dizyanin und das Pinaflavol, der erste spezifische Grünsensibilisator, der einer ganz neuen Klasse von Sensibilisatoren angehört. Dazu kommen noch als ebenfalls wichtige Sensibilisatoren: Pinachrom, Pinachromviolett,

*) l. c. S. 26.

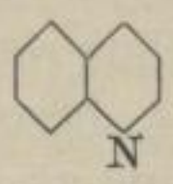
Chinolinrot, Pinachromblau, Pinazyanolblau, Dizyanin A, Kryptozyanin, Rubrozyanin, Neozyanin und Allozyanin*).

Schließlich sei noch erwähnt, daß auch an sich nicht sensibilisierende, ja desensibilisierende Farbstoffe als Zusätze die Wirkung von Sensibilisatoren mitunter erhöhen sollen**).

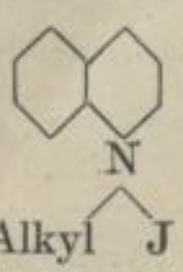
Beim Behandeln der einzelnen Farbstoffe soll im Wesentlichen auf den chemischen Teil eingegangen werden***). Der praktische Teil der Orthochromasie wird an einer anderen Stelle des Handbuches gebracht.

I. Zyanine und Isozyanine.

Die Zyanine und Isozyanine leiten sich von dem basischen zweifachen Ringsystem des Chinolins



ab, eines Körpers, der zuerst im Steinkohlenteer aufgefunden und etwas später bei der Destillation des Alkaloides Zinchonin mit Alkali erhalten wurde. Seine völlige Reindarstellung war noch nicht durchgeführt, als die erste Beobachtung über die Zyaninbildung gemacht wurde. Im Jahre 1856 beobachtet C. Greville Williams[1]) [55]) bei seinen Untersuchungen über das Chinolin die Bildung eines blauen bis karmesinroten Farbstoffes, der sich beim Eindampfen des Chinolin-äthylsulfats an den Rändern des Gefäßes absetzte. Er sah in ihm das Sulfat einer neuen Base und konnte auch deren Jodid aus Chinolin-jodalkylat



*) Eine übersichtliche Zusammenstellung der gebräuchlichen Sensibilisatoren befindet sich in den „Rezepten, Tabellen und Arbeitsvorschriften“ von Eder, Halle 1927, S. 321—331.

**) H. Stammreich und H. Thüring, Z. w. Phot. 23, 363 (1925); M. Mudrovčić, Phot. Ind. 1930, 953.

***) Es möge an dieser Stelle auch auf die ausgezeichnete Bearbeitung der meisten hier behandelten Farbstoffe in dem Buche von Hewitt, „Dyestuffs derived from Pyridine, Quinoline, Acridine and Xanthene“ (London 1922) hingewiesen sein.

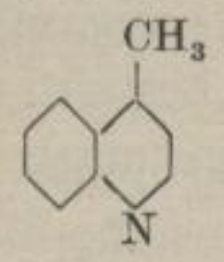
durch Einwirkung von Lauge gewinnen. Das hohe Molekulargewicht des neuen Körpers veranlaßte ihn bereits zu der Annahme, daß sich zwei Chinolinmolekel am Aufbau beteiligt hätten. Ein Jahr darauf ist Babo[2]) unabhängig von ihm durch Einwirkung von Lauge auf das Chinolin-methyl- oder äthyl-sulfat zu dem gleichen Farbstoff gelangt.

Die Amylverbindung (also mit C_5H_{11} als Alkyl am Stickstoff), deren besondere Färbekraft Williams hervorhob, und zwar das Jodid, wurde bald von Ménier in Paris und Müller in Basel in den Handel gebracht. Unter den verschiedenen Namen, die diese Verbindung teils von ihren Entdeckern, teils als Handelsware erhalten hatte, ist die von der Pariser Firma stammende Bezeichnung „Zyanin“[4]) [5]) in der wissenschaftlichen Welt beibehalten worden. Der Name rührt von der herrlich blauen Farbe her, mit welcher sich die reinen Kristalle des Farbstoffes, die selbst starke Oberflächenfärbung zeigen, in Alkohol lösen. Freilich war der praktischen Verwertung damals die geringe Haltbarkeit, besonders die äußerst mangelhafte Lichtechtheit der Färbungen hinderlich, also gerade die Eigenschaft, die mit der späteren Bedeutung der ganzen Gruppe als photographische Sensibilisatoren vermutlich in einem ursächlichen Zusammenhang steht. Doch wurde durch die industrielle Erzeugung das Interesse der wissenschaftlichen Forschung auf diese Körper gelenkt. A. W. Hofmann[3]) beobachtete 1862 die auffallende Haftfestigkeit des Jods, das selbst dem Einfluß kaustischer Alkalien Widerstand leistet. Dagegen konnte er es durch Umsetzung mit den entsprechenden Silbersalzen gegen Chlor und Brom austauschen. Mehr Jodwasserstoffsäure bildet die farblose Lösung eines Dijodhydrats, welches er auch in Form gelber Kristalle gewinnen konnte. Auf den von Hofmann betretenen, sowie auf anderen Wegen haben dann Nadler und Merz[5]) 1867 eine Reihe von Zyaninsalzen mit verschiedenen Säureresten hergestellt.

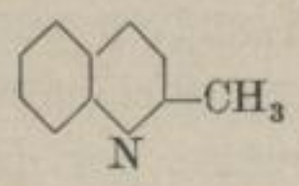
Zwar hatten schon einige Forscher Spekulationen über den Bau dieser Farbstoffe auf Grund der alten Radikaltheorie angestellt, doch kam man ihrem Wesen erst näher, als das Chinolin durch die berühmte Entdeckung von Skraup im Jahre 1883 auch synthetisch leicht zugänglich geworden war. Denn weder das synthetische noch das weitgehend gereinigte Teer- oder Zinchonin-Chinolin geben die Zyaninreaktion, die früher sogar gelegentlich als für das Chinolin charakteristisch angesehen worden war. Die Identität des Chinolins aus allen drei Quellen fand überdies eine unzweifelhafte Bestätigung,

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

so daß nur beigemengte Verunreinigungen[7]) [10]) für das Zustandekommen der Farbstoffbildung verantwortlich gemacht werden konnten. Spalteholz[9]) konnte 1883 durch absichtliches Zufügen von Lepidin (4-Methylchinolin)*)

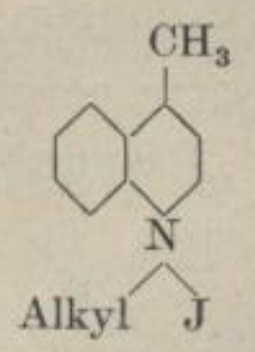


zu reinem Chinolin dieses zur Zyaninbildung befähigen und eine ähnliche Wirkung durch Zusatz von Chinaldin (2-Methylchinolin)



erzielen. Tatsächlich enthält das Chinolin etwas Lepidin, wenn es aus Cinchonin, etwas Chinaldin, wenn es aus Teer gewonnen ist.

Im gleichen Jahre haben Hoogewerff und Van Dorp[10]) auf Grund eigener Untersuchungen den Bildungsvorgang und die Bruttoformel des Zyanins zum ersten Male richtig angegeben: aus je einem Molekül Chinolin-jodalkylat und Lepidin-jodalkylat



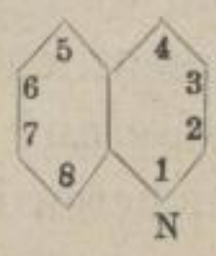
bildet sich unter dem Einfluß von Lauge nach der Gleichung

$$C_9H_7NAlkJ + C_{10}H_9N\,Alk'J = C_{19}H_{13}N_2Alk\,Alk'J + HJ + H_2$$

der neue Körper. (Nach einer früheren Formel von Spalteholz enthielte das Zyanin zwei Wasserstoffe mehr.) Hoogewerff und Van Dorp haben zahlreiche Vertreter dieser Farbstoffklasse gründlich untersucht und eine zweckmäßige Nomenklatur eingeführt, indem sie dem Rest $C_{19}H_{13}N_2$ den Namen „Zyanin“ gaben, so daß das erste wichtige Zyanin als das Jodid des Diamylzyanins (jetzt genauer des 1-1′-Diamylzyanins) zu bezeichnen ist. Bei Verwendung von Chinaldin statt des Lepidins entstehen an Stelle der blauen rotviolette Farb-

---

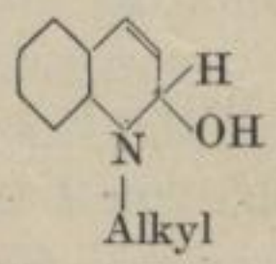
*) Im Chinolin werden die Ringglieder folgendermaßen gezählt:



stoffe, die „Isozyanine“. Bei der Synthese aller dieser Farbstoffe, für die sich hier zum ersten Male in der Literatur eingehende Arbeitsvorschriften finden, kommen auffallenderweise immer etwa zwei Moleküle Chinolin auf ein Molekül des Methylchinolins zur Anwendung, während die aufgestellte Reaktionsgleichung ein äquimolekulares Verhältnis fordert. Nichtsdestoweniger besteht die Gleichung zu Recht, wie Miethe und Book[16]) nachmals nachgewiesen haben.

Die Bedeutung des Zyanins für die Photographie wurde bereits 1875 von Vogel[6]) erkannt, nachdem er kurz vorher die Sensibilisierung photographischer Platten durch Farbstoffe entdeckt hatte. Sein Wirkungsbereich wurde später von Eder und Schumann[12]) genauer untersucht. Im Jahre 1902 haben dann Miethe und Traube[56]) die weitgehenden Vorzüge der Isozyanine dem Zyanin entgegengestellt und das Diäthylisozyaninjodid, bzw. -nitrat als das damals wertvollste Isozyanin unter dem Namen „Äthylrot“ in die Praxis eingeführt.

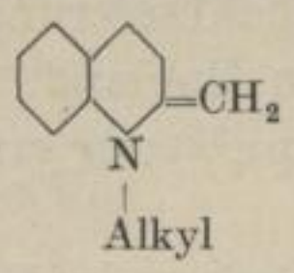
Der Frage über das Zustandekommen der Verknüpfung zwischen dem Chinolin und dem methylierten Chinolin ist Decker[13]) im Jahre 1891 nahegetreten. Ihre weitere Beantwortung mußte naturgemäß zur Aufstellung einer Konstitutionsformel der Zyanine und Isozyanine führen. Decker hatte gefunden, daß sich das Chinolinjodalkylat mit Lauge in eine „Pseudobase“, das „Zyklaminol“



umwandelt und sah in diesem ein Zwischenprodukt bei der Farbstoffbildung, also in dem Kohlenstoffatom 2 des Chinolins die Angriffsstelle für das Lepidin bzw. Chinaldin. Nun schien aber die Farbstoffbildung nur dann stattzufinden, wenn das dem Stickstoff gegenüberliegende Kohlenstoffatom 4 frei von Substituenten war, während Substitution an Kohlenstoffatom 2 ohne Einfluß blieb. Daher nahmen Miethe und Book[16]) 1904 im Gegensatz zu Decker am Kohlenstoffatom 4 die Verknüpfungsstelle an. Auf der Gegenseite sollte die Methylgruppe des Methylchinolins die Bindung vermitteln. Die von diesen Forschern aufgestellte Konstitutionsformel entspricht im wesentlichen der heutigen Auffassung, nur glaubten sie irrtümlicherweise auf Grund ihrer Analysen zur Spalteholz'schen wasserstoffreicheren Formel zurückkehren zu müssen, und nahmen eine Wasser-

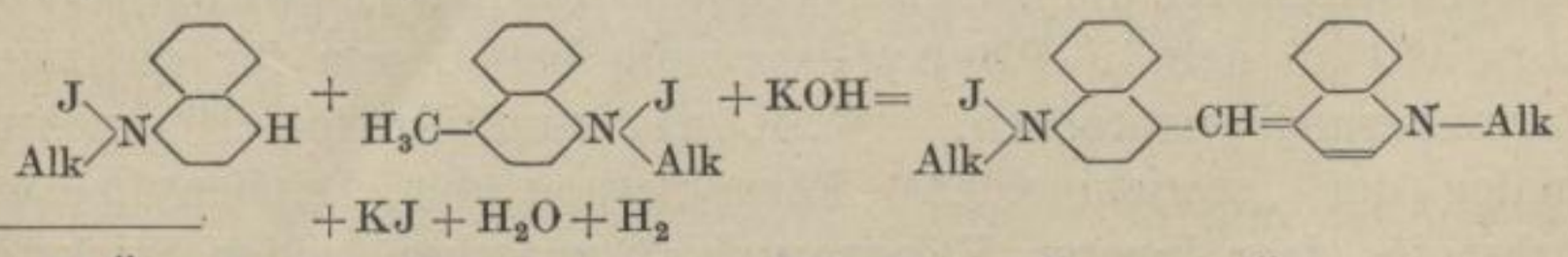
stoffanlagerung an dem einen Chinolinkern an. Die letzte Annahme wurde von verschiedenen Seiten zurückgewiesen.

Einige Jahre darauf bewiesen Vongerichten und Höfchen[22]) die von Miethe und Book angenommene Beteiligung der Methylgruppe bei der Äthylrotbildung dadurch, daß bei Einführung gewisser Substituenten in die Methylgruppe die Farbstoffbildung ausblieb. Sie versuchten zum ersten Male durch Oxydation in den Aufbau des Äthylrots einzudringen. Den Bildungsvorgang klärten sie dahin auf, daß das Chinaldinjodalkylat — nicht, wie Decker gemeint hatte, das Chinolinjodalkylat — zunächst unter dem Einfluß der Lauge ein reaktives Zwischenprodukt bilde und gaben diesem die Formel einer Methylenbase:



Da sich aber durch die zugeführte Lauge immer auch ein Teil des Chinolinsalzes zersetzt, ist ein Überschuß an diesem nötig, wodurch der bereits erwähnte Widerspruch zwischen der chemischen Bildungsgleichung und den praktisch verwendeten Mengenverhältnissen wenigstens zum Teil aufgeklärt ist. Mit den Nebenprodukten bei der Isozyaninsynthese beschäftigten sich 1912 Kaufmann und Vonderwahl[31]). Sie haben ferner durch oxydativen Abbau das 2′-Phenylisozyanin*) in bereits bekannte Bruchstücke zerlegt und damit die Ansicht von Miethe und Book über den Ort der Verknüpfung der beiden Ringsysteme in den Isozyaninen bestätigt. Beim Zyanin haben sie durch synthetische Versuche klar nachgewiesen, daß die Stelle 4 im Chinolin frei sein muß, um die Bildung des Farbstoffes zu ermöglichen, daß aber ein Chloratom an dieser Stelle im Reaktionsverlauf als Chlorwasserstoff ausgeschieden wird. Letzteres ist aber nur mit der wasserstoffärmeren Formel von Hoogewerff und Van Dorp vereinbar: normalerweise kommt es zur Abspaltung von Wasserstoff.

Da damit die Untersuchung einen gewissen Abschluß erreicht hat, sei nunmehr die Strukturformel des Zyanins an Hand der Bildungsgleichung angeführt.

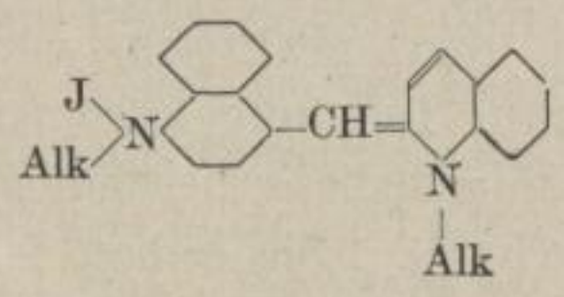


*) Über die Bezeichnung s. unter „Substituierte Isozyanine“.

Der freiwerdende Wasserstoff wird bei der Bildung von Nebenprodukten verbraucht. Wie ersichtlich, findet bei der Farbstoffbildung in dem zweiten Chinolinkern eine innere „chinoide“ Valenzumlagerung statt.

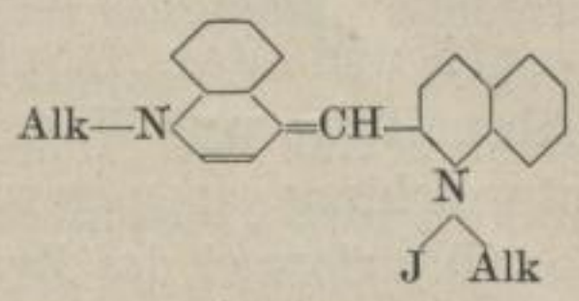
Für die allgemeine praktische Verwendung kommen vorwiegend die Isozyanine in Betracht. Ihr Sensibilisierungsbereich liegt im großen ganzen zwischen Grün und Hellorange. Von den deutschen Farbstoffabriken, namentlich von den Höchster Farbwerken, vormals Meister, Lucius und Brüning, und den Bayer'schen Farbenfabriken in Elberfeld, wurden zahlreiche Substitutionsprodukte der Isozyaninderivate zum Patente angemeldet und dem Weltmarkt zugeführt. Mit Ausbruch des Weltkrieges unterblieb die Lieferung der für Fliegeraufnahmen wertvollen Sensibilisatoren an England. Dieser Umstand veranlaßte die Engländer Mills und Pope[35]) zur gründlichen Nacharbeitung der deutschen Patente.

Mills und Wishart[36]) haben in Fortsetzung der wissenschaftlichen Arbeit 1920 das Isozyanin selbst dem oxydativen Abbau unterworfen und seine Struktur endgültig festgelegt.



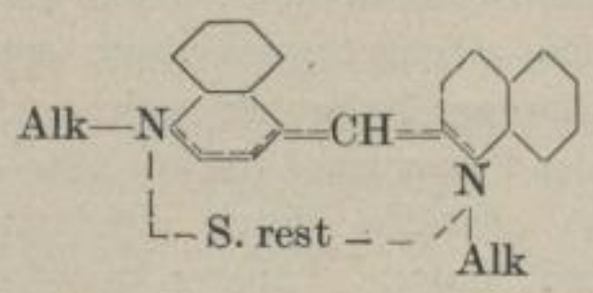
Sie ist neuerdings durch eine schöne Synthese von Hamer[53]) bestätigt worden.

Während es aber beim Zyanin infolge seines symmetrischen Aufbaues gleichgültig ist, welchen der beiden Kerne man sich der chinoiden Umlagerung unterworfen und an welchem man sich den Säurerest sitzend denkt, ist beim Isozyanin noch eine zweite von der angegebenen verschiedene Konstitution möglich:

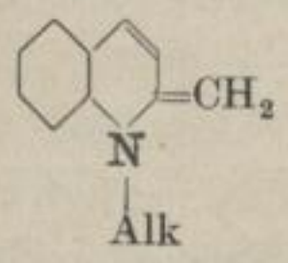


Tatsächlich hatten die früheren Versuche von Kaufmann und Vonderwahl an dem 2'-Phenyl-isozyanin bei diesem für die zweite Formulierung gesprochen. W. König und Treichel[40]) nehmen analog der „merichinoiden“ Formulierung der Triphenylmethanfarbstoffe einen inneren Valenzausgleich zwischen beiden Stickstoff-

atomen derart an, daß an ihnen Partialvalenzen zur Bindung des Säurerestes übrig bleiben. Dieser nähert sich dann je nach der Natur des Farbstoffes dem einen oder dem andern Stickstoffatom.



Im Jahre 1925 haben schließlich Mills und Raper[49]) die Theorie der Isozyaninbildung von Vongerichten und Höfchen insofern bestätigt, als es ihnen bei einem Naphthochinaldin gelang, den von den beiden Forschern als Zwischenphase der Reaktion geforderten Methylenkörper in Substanz und fester Form darzustellen. Wie zu erwarten, war die neue Verbindung äußerst reaktiv. Die Darstellung der fraglichen Chinaldinbase selbst



erfolgte kurz darauf durch Rosenhauer[51]).

Die Zyanine und Isozyanine zeigen in Lösung zwei Absorptionsstreifen[19]) mit einem Abstand von 40—45 mμ, wobei sie von Wasser und Alkohol in verschiedener Form aufgenommen werden. Die wässerige Lösung ist stets rotstichiger gefärbt und läuft fast farblos durchs Filter. Durch kleine Salzmengen, wie z. B. durch NaCl und noch mehr durch Bromid, Jodid und Nitrat wird der Farbstoff völlig ausgefällt. Bei den Zyaninen ist in Wasser das dem violetten Ende näher liegende Band, in Alkohol das dem roten Ende näher liegende kaum erkennbar, das kurzwellige Band erweitert sich bei zunehmender Konzentration nach beiden Seiten. Die Isozyanine, die sich in Alkohol zum Unterschied von den blauen Zyaninen violett lösen[15]), zeigen sowohl in Wasser wie in Alkohol beide Bänder, das kurzwellige wächst mit zunehmendem Gehalt der Lösung einseitig gegen das violette Ende des Spektrums.

Durch Abwandlung des Säurerestes wird die Löslichkeit in gesetzmäßiger Weise verändert; sie nimmt in der Richtung Jodid < Bromid < Chlorid zu*).

---

*) Über die praktische Verwendung s. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, Halle 1927, S. 88—94.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

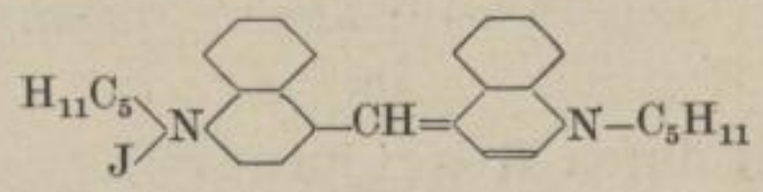
Schließlich sei noch erwähnt, daß zur Aufklärung der Konstitution von Vertretern der Zyanine und ihrer Verwandten der oxydative Abbau des Farbstoffmoleküls gute Dienste leistet. Als erste haben sich Vongerichten und Höfchen[22]) dieser Methode mit Erfolg bedient, indem sie durch Oxydation des Äthylrots mit Ferricyankalium in alkalischem Medium seine Zusammensetzung sicherstellten. Derselben Arbeitsweise bedienten sich auch O. Fischer[33]) zur Aufklärung der Konstitution des Pynazyanol (Siehe Seite 52), während bereits Kaufmann und Vonderwahl ebenfalls durch oxydativen Abbau die Formel des 2′-Phenylisozyanin aufgeklärt hatten. Später wandten Mills und Wishart[36]), und andere die Methode der oxydativen Spaltung zur Aufklärung verschiedener Farbstoffe aus der Gruppe der Zyanine an, wobei auch andere Oxydationsmittel, wie z. B. Permanganat oder verd. HNO_3 Ferrizyankali ersetzen konnten. Als Abbauprodukte werden teils Chinolone, teils Chinolincarbonsäuren erhalten.

A. Zyanine (Lepidozyanine).

1. Zyanin (Amylzyanin, Chinolinblau)*).

1,1′-Diamylzyaninjodid.

$C_{29}H_{35}N_2J$



Der Farbstoff wurde 1856 von Williams[1]) [55]) entdeckt, 1875 ist sein Sensibilisierungsvermögen von Vogel[6]) erkannt worden. Die Amylverbindung besitzt unter den verschiedenen N-Alkylzyaninen die größte Färbekraft[1]). Sie enthält $1\frac{1}{2}$ H_2O, die sie über Schwefelsäure verliert[11]).

Darstellung: Nach Hoogewerff und Van Dorp[11]) läßt man nach und nach eine verdünnte Kalilauge einer wässerigen oder vielleicht vorteilhafter einer alkoholischen Lösung zufließen, die ein Teil Lepidinjodamylat und zwei Teile Chinolinjodamylat auf ungefähr 20 Teile Alkohol enthält, und erwärmt. Die Laugenmenge variiert zwischen $^2/_3$ und 1 Äquivalent gelösten Jods, da sich sonst eine empfindliche Beeinflussung der Farbstoffausbeute ergeben würde. Arbeitet man in wässeriger Lösung, so setzt sich ein stark spiegelndes Harz aus einer fast farblosen Lösung ab. Aus der alkoholischen Lösung wird die harzige Masse dadurch gewonnen, daß man durch Verdampfen den größten Teil des Alkohols vertreibt. Durch verschiedene Maßnahmen kann man nun das Diamylzyaninjodid gewinnen, das in dem Harz zu ungefähr der Hälfte seines Gewichtes

*) s. S. 214, ferner dieses Handb. I. 1., S. 640.

enthalten ist. Man kann das Harz auf dem Wasserbade in Aceton lösen. Beim Erkalten setzt sich ein Teil des Jodides in langen, dunkelgrünen Nadeln ab. Eine zweite Kristallisation erhält man durch Zufügen von Benzin zur acetonigen Mutterlauge. Oder man kann das Harz erschöpfend mit Benzin extrahieren, das nur die Nebenprodukte, jedoch keine bemerkenswerten Mengen des Farbstoffes löst. Der zurückbleibende Farbstoff wird dann aus Aceton umkristallisiert. Die Ausbeute beträgt nach keinem bekannt gewordenen Darstellungsverfahren über 50% des Gewichtes des Lepidinjodamylats.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Schöne Prismen (aus 80 proz. Alkohol), die bis einige Zentimeter lang werden, von schöner grüner Farbe, sehr ausgesprochenem Metallglanze, in der Durchsicht pleochroitisch: kantharidengrün und braun. Schmilzt bei 100°, verliert bei 100—110° das Kristallwasser, erstarrt bei langem Erhitzen wieder bei 110—130° und ist dann nicht mehr hygroskopisch[11]). In kaltem Wasser fast unlöslich, etwas löslich in heißem Wasser. Die Lösung ist violettblau und riecht nach Chinolin (Colour Index). Er löst sich in kaltem Weingeist kaum zu 1%, in heißem Weingeist leicht[5]) mit tiefblauer Farbe. Fast unlöslich in Äther[5])[11]), dagegen löslich in Chloroform, Aceton, Methylalkohol, Amylalkohol[11]). In Säure, wie Salzsäure[5]) oder Jodwasserstoffsäure[3]), bildet er eine farblose Lösung, aus Jodwasserstoffsäure wird ein gelbes Dijodhydrat der Formel $C_{29}H_{37}N_2J \cdot HJ$ erhalten*)[3]). Die wässerige Lösung zeigt Tyndallphänomen[32]), beim Erhitzen geht die kolloide Lösung in eine wirkliche Lösung über, um sich beim Erkalten wieder zurückzubilden[25]). Im Ultramikroskop erscheinen, auch bei der sauren, farblosen Lösung, einzelne Teilchen[32]). Bildet in Alkohol ein Perjodid: $C_{29}H_{37}N_2J_3$[11])[20]).

Optisches Verhalten: Der Farbstoff absorbiert in Wasser bei 592,2 und 553,7 mμ (Col. Ind.), nach einer anderen Messung[66]) in Wasser bei 586 mμ und 550 mμ, in Alkohol bei 595 mμ und 552 mμ; die Absorptionsstreifen verschieben sich entsprechend der Kundt'schen Regel bei Verwendung von Alkoholen mit höherer Kohlenstoffzahl als Lösungsmittel[66])[68]) etwas gegen den langwelligen Teil des Spektrums. Für die Photographie ist er wegen der geringen Löslichkeit im Wasser und wegen der Neigung der damit imprägnierten

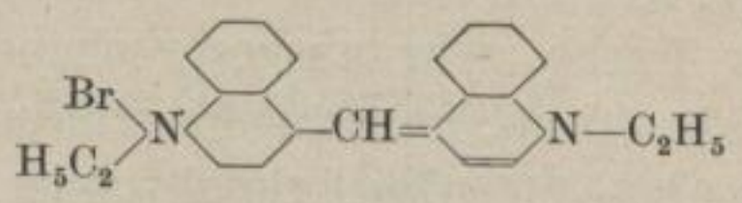
*) Die salzsaure Lösung gibt auf Zusatz von Natronlauge einen bronzeartigen blauen Niederschlag, der sich beim Erwärmen braun färbt (Col. Ind.).

photographischen Schichten zur Schleier- und Fleckenbildung wenig brauchbar[14]), dagegen kann er für wissenschaftliche Aufnahmen in Ultraviolett Verwendung finden[45]).

Aus dem Jodid läßt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure das Sulfat herstellen, Chlorid und Nitrat können aus dem Jodid durch Umsetzung mit den entsprechenden Silbersalzen oder aus dem Sulfat vermittels der Bariumsalze gewonnen werden[3])[5]). Die photodynamische Wirkung dieser Salze ist der des Chlorids ähnlich[12]).

2. Äthylzyanin.

1,1′-Diäthylzyaninbromid.
$C_{23}H_{23}N_2Br$



Darstellung des Jodids: DasJodäthylat des Lepidins und die doppelte Gewichtsmenge Chinolinjodäthylat werden zusammen mit 7 Raumteilen Methylalkohol übergossen. Das Gemenge wird auf dem Wasserbad zum Sieden gebracht und unter starkem Umschütteln aus einem Tropftrichter mit einer konzentrierten Lösung von 3¼ g Ätzkali versetzt. Es wird noch einige Minuten gekocht und dann zur Kristallisation stehen gelassen. Die Kristalle werden mit Äther gewaschen und aus wenig Alkohol umkristallisiert, wobei evtl. etwas reines Jodid von Anfang an ungelöst bleibt.

Eigenschaften: Das Jodid bildet schöne, dunkelgrüne, verfilzte Nädelchen[16]) bzw. Prismen, die bei 271—273° schmelzen und sich bald darauf aufblähen[10]). Sie sind in Alkohol schwer löslich, in Wasser fast unlöslich[16]). Der Körper addiert in alkoholischer Lösung 2 Atome Jod. Das entstehende Perjodid[16])[20]) zeigt schön schillernde olivgrüne Kriställchen.

Um das Jodid in das handelsübliche Bromid überzuführen, werden 100 g davon in einem Liter verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst und mit einer zweiten Lösung versetzt, die durch Vermischen einer konzentrierten Lösung von 32 g Silbersulfat mit etwa einem halben Liter Ammoniak bereitet worden ist. Durch Zusatz von etwas Bromkalium wird das überschüssige Silber entfernt und die filtrierte Lösung zuerst ammoniakalisch gemacht und dann mit soviel Bromkalium versetzt, daß sich der Farbstoff ausscheidet. Die Ausbeute beträgt nach dem Umlösen aus heißem Wasser ungefähr 80 g.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

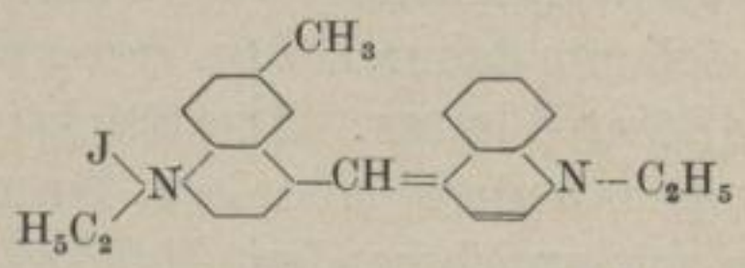
Das Nitrat[16]) wird aus dem Jodid durch Umsetzung mit salpetersaurem Silber gewonnen und bildet prachtvoll grüne Nädelchen, die sich in Wasser sehr leicht lösen*).

Das Äthylzyanin ist besonders geeignet für Bromsilberkollodium.

3. Äthylzyanin T.

6-Methyl-1-1′-Diäthylzyaninjodid

$C_{24}H_{25}N_2J$



Die Darstellung dieses Farbstoffes erfolgt ganz analog der für das Äthylzyanin gegebenen Vorschrift aus Lepidin-jodäthylat und 6-Toluchinolinjodäthylat. Das Jodid wird durch Umkristallisieren aus Sprit gereinigt und kommt als solches in den Handel, da das Bromid zu leicht löslich ist und schlecht kristallisiert.

Die Sensibilisierungskurve der Farbstoffe Äthylzyanin und Äthylzyanin T liegt zwischen denen der später zu besprechenden Sensibilisatoren Pinachrom und Pinazyanol. Für Grün sensibilisieren sie nicht (Pinahandbuch, 10. erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre, S. 23).

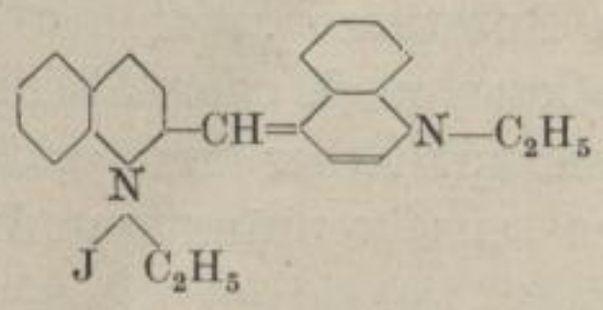
Über einige diesem Farbstoff nahestehende Methyl-substituierte Zyanine berichtet Valenta[15])*).

B. Isozyanine.

1. Äthylrot**).

1,1′-Diäthylisozyaninjodid.

$C_{23}H_{23}N_2J$



Der Farbstoff stellt den einfachsten Vertreter der Isozyaninfarbstoffe dar, die 1883 von Spalteholz[9]) aufgefunden wurden. Miethe und Traube[56]) haben, zunächst ohne Kenntnis der

*) Über Lepidinzyanine mit einer Methylgruppe im Benzolring s. E. Valenta, Photographische Chemie, Halle 1922, S. 538ff.

**) s. dieses Handb. I. 1, S. 658.

Spalteholz'schen Arbeit. 1902 in einem Patent auf die wertvollen Eigenschaften des angeführten Äthylkörpers, insbesondere gegenüber dem nahe verwandten Zyanin hingewiesen und ihn unter dem Namen Äthylrot in die photographische Praxis eingeführt. Die Vorteile der Isozyanine gegenüber den Zyaninen bestehen in ihrer besseren Löslichkeit und der Vermeidung von Schleiern und Flecken auf den Platten. Der Sensibilisierungsbereich ist aber gegen das langwellige Ende nicht so weit ausgedehnt[16]). Er erstreckt sich über Gelb und Orange und ermöglichte dadurch zum erstenmale die Herstellung gelb-orange empfindlicher Platten. Die Stickstoff-Homologen (die statt der Äthylgruppen andere homologe Gruppen am Stickstoff sitzen haben) zeigen mit zunehmendem Molekulargewicht Abnahme der Wasserlöslichkeit und Abnahme der Wirkungsstärke im Rot[14]) [56]).

Darstellung: Kaufmann und Vonderwahl[31]) geben folgende Vorschrift: 17½ g (1 Mol.) Chinaldinjodäthyl und 33 g (2 Mol.) Chinolinjodäthylat werden in einem Liter kalten Alkohols gelöst und mit 33 ccm (1 Mol.) einer 10 proz. alkoholischen Kalilösung versetzt. Nach zweitägigem Stehen soll die Abscheidung von 12 g eines wohlkristallisierten Produktes beendet sein. Nach einmaligem Einengen werden weitere 10 g derselben Substanz erhalten. Schon mit bloßem Auge können darin zweierlei Kristalle erkannt werden. Neben braunrot gefärbten Nadeln liegen die grünschillernden Kriställchen des Äthylrots eingebettet. Die beiden Farbstoffe lassen sich leicht durch Kristallisieren aus Alkohol, in dem das Äthylrot schwerer löslich ist, trennen. Die Ausbeute an reinem Äthylrot beträgt 7½ g.

Kochen der alkoholischen Lösung bei der Herstellung befördert die Ausbeute[31]). Der eingehenden Reinigung des Farbstoffes kommt insofern eine besondere Bedeutung zu, als geringe Verunreinigungen, besonders die harzigen Substanzen, auf den Platten Schleier und Flecken erzeugen. Sie kann nach einer älteren Vorschrift[14]) durch Verreiben und Waschen mit Äther und schließlich durch wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol bewerkstelligt werden.

Der Körper enthält 1 Mol. Kristallalkohol. Die verschiedenen Alkohole können einander gegenseitig ersetzen. Der Austausch wird durch kurzes Erhitzen, oft schon durch längeres Stehenlassen mit dem betreffenden Alkohol bewirkt. Die Verbindung mit Äthylalkohol scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in grünen, lebhaft schillernden Nadeln aus, die meist zu feinen Blättchen vereinigt sind. Sie

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sind pleochroitisch, in durchfallendem Licht purpurrot mit lebhaft grünen Tönen[31]).

Weitere Eigenschaften: Die Kristalle lassen sich nur über Schwefelsäure trocknen, da sie sich bereits bei 100° gelblich färben und bei 120—130° sintern. Nach dem Stehen über Schwefelsäure sind sie hygroskopisch[16]). Als Schmelzpunkt einer aus 50 proz. Alkohol erhaltenen Probe wird 150—152° (u. Zers.) angegeben[11]). In Wasser ist die Substanz mit rotvioletter Farbe gut löslich, ebenso in Alkohol[14]). Die wässerige Lösung läßt von einer gewissen Konzentration an im Ultramikroskop Körner erkennen, die beim Erhitzen verschwinden, beim Abkühlen wieder auftreten[25]). Die Lösung wird wie bei allen ähnlich gebauten Farbstoffen durch Elektrolyte gefällt. In der Hitze unterbleibt die Fällung[25]). Während der Körper gegen wenig Alkohol resistent ist, wird er durch viel Alkohol in der Hitze allmählich zersetzt[31]). Er löst sich in der Kälte spielend in verdünnten Mineralsäuren und Essigsäure zu farblosen Lösungen, bis zu einem gewissen Grad auch in wässeriger Kohlensäure. Durch einstündiges Behandeln mit Kohlensäure wird er zu etwa ¾ in das farblose Salz umgewandelt. Das Dijodhydrat $C_{23}H_{24}N_2J_2 \cdot H_2O$ ist ein gelber Körper, der beim Kochen mit Alkohol oder Wasser oder beim Erhitzen auf 70—100° in den Farbstoff und Jodwasserstoffsäure zerfällt[31]). Das Jodid addiert, in möglichst wenig heißem Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, 2 Atome Jod unter Bildung eines Perjodids, das sich beim Abkühlen als brauner Körper ausscheidet[16]).

Optisches Verhalten. Bromsilbergelatine wird im Bereiche der roten und violetten Strahlen sensibilisiert. Das Absorptionsspektrum in Wasser oder Alkohol zeigt zwei Absorptionsstreifen, einen stärkeren bei 558 und einen schwächeren bei 519 mμ[31]) (s. auch [24]). Nach Hübl[19]) liegen die Absorptionsstreifen im Wasser bei 557 mμ und 515 mμ, im Alkohol bei 557 mμ und 517 mμ.

Mit Silberoxyd entsteht die leicht verharzende Pseudobase[31]). Das Nitrat[16]), das als Sensibilisator große Vorzüge besitzt, kann aus der alkoholischen Lösung des Jodids mit Silbernitrat erhalten werden und läßt sich aus Alkohol umkristallisieren. Es bildet schöne, dunkelgrüne, zugespitzte Prismen und ist in Wasser löslicher als das Jodid.

Spektrogramm, Absorptions- und Sensibilisierungskurve des Äthylrots s. S. 236, 239, ferner [15]) [16]) [35]) [52]).

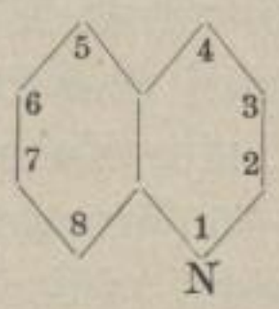
In einem Patent aus dem Jahre 1903[57]) meldeten die chemischen Fabriken in Elberfeld die Verwendung von Dialkylsulfaten statt

der Jodalkylate an. Weiter lassen sich Sulfosäureester (z. B. Toluolsulfosäureester) verwenden. Man erhält so statt der Jodide die entsprechenden Salze.

Substituierte Isozyanine.

Die Herstellung von Isozyaninabkömmlingen hatte den Zweck, die sensibilisierende Wirksamkeit dieser Farbstoffe weiter gegen Rot hin zu verschieben. Es scheint hier die Nietzkische Regel[24]) zu gelten, nach der die Absorptionsstreifen mit Erhöhung des Molekulargewichtes gegen das Rot wandern. E. König in den Höchster Farbwerken gelang die Herstellung des Pinaverdols, Orthochroms und Pinachroms, und schließlich kam man in der nahestehenden Gruppe der Karbozyanine zu Farbstoffen, deren Wirkung sich weit in das Infrarot erstreckt.

Substituierte Isozyanine werden analog dem Äthylrot unter Verwendung substituierter Chinoline und Chinaldine erhalten. Doch ist die Darstellung gewisser Substitutionsprodukte aus sterischen oder andern Gründen unmöglich. Es ist klar, daß im Chinolin

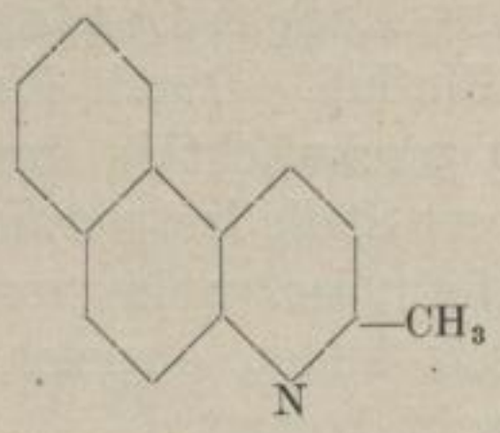


die Stelle 4, der Angriffspunkt für das Methyl des Chinaldins, frei sein muß, wenn nicht der dort vorhandene Substituent, wie Chlor, bei der Ringverkettung abgespalten wird.

Andererseits ist es gelungen, ein Isozyanin aus Lepidin (4-Methylchinolin) allein zu erzeugen, in dem das 4-Methyl des einen Ringgebildes in die 2 Stellung des anderen eingreift[39]). Nitrokörper sind, soweit das Beobachtungsmaterial reicht, zur Farbstoffkondensation nicht befähigt[42]). Andere Substituenten scheinen in Stellung 8 des Chinolin- und Chinaldinringes, sowie in Stellung 5′[42])*) die Farbstoffbildung ganz oder nahezu ganz zu verhindern. Die Acetaminogruppe in 7 verringert die Ausbeute[42]). Während α-Naphthochinaldin

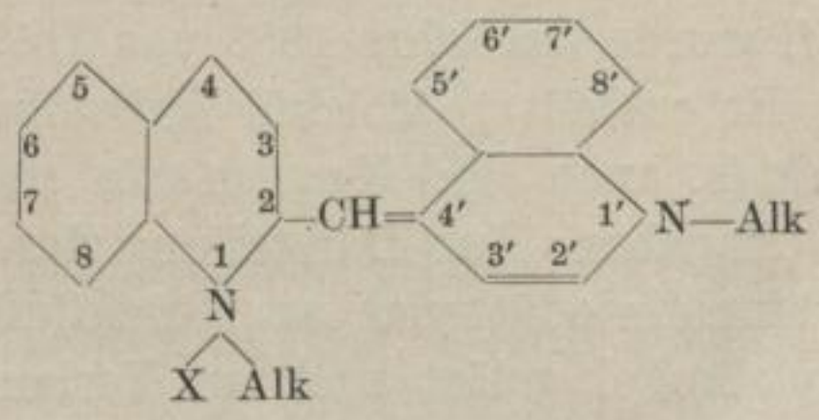
*) s. Numerierung auf S. 23.

keinen Farbstoff bildet, ist mit β-Naphthochinaldin



ein Farbstoff erhältlich[58]), desgleichen mit 2-Methylacenaphtpyridin und mit 5-Methylakridin[69]).

Zur Bildung der gebräuchlichen Farbstoffe kommen lediglich im Benzolkern substituierte, und zwar in Stellung 6 substituierte Chinoline und Chinaldine in Betracht. Für die Bezeichnung der Isozyaninderivate haben Mills und Pope[35]) folgende Numerierung des Stammkörpers vorgeschlagen,



nach der die Kohlenstoffatome des Chinolinringes von denen des Chinaldinringes durch Striche unterschieden werden.

Sie haben folgende Isozyaninjodide dargestellt und geprüft: 1,1′-Dimethyl-; 1,1′, 6-Trimethyl-; 1,1′, 6′-Trimethyl-; 1,1′, 2′, 6,6′-Pentamethyl-; 1,1′-Diäthyl-6-Methyl-; 1,1′-Di-n-propyl-6-methyl-; 1,1′-Di-n-butyl-6-methyl-; 1,1′-Diäthyl-; 1,1′-Diäthyl-2′-methyl-; 1,1′-Diäthyl-beta-naphtho-; 1,1′-Dimethyl-5-acetamino-; 1,1′-Dimethyl-5-amino-; 1,1′-Dimethyl-6-acetamino-; 1,1′-Dimethyl-6-amino-; 1,1′-Dimethyl-6-Cinnamoylamino-; 1,1′-Diäthyl-6-äthoxy-6′-methoxy-; 1,1′-Dimethyl-2′-zyan- und 1-Äthyl-1′-methyl-2′-phenyl-isozyaninjodid.

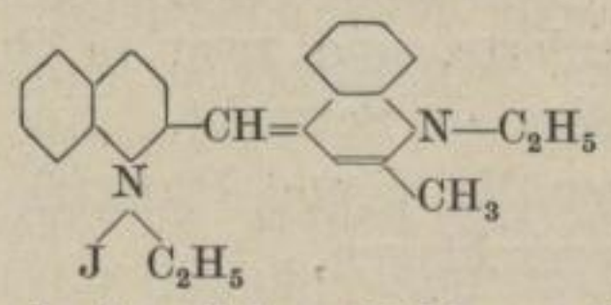
Methylierte Isozyanine (Isozyaninhomologe).

Bei ihren Versuchen an feuchten Platten fanden Mills und Pope[35]) [41]) Erhöhung der Wirkung bei Eintritt einer Methylgruppe in Stellung 6, Herabminderung bei Methylierung in Stellung 2′, in Stellung 6′ oder gleichzeitig in 6,2′ und 6′. Bei der Überprüfung der verschiedenen Kombinationen zwischen unsubstituierten und 6- und 7-methylsubstituierten Chinolinen und Chinaldinen zeigten

die in 6-7′, besonders die in 6 und in 6-6′ substituierten Isozyanine die günstigste Wirkung[61]). Nach Valenta*) sind Alkylgruppen im Pyridinring fast ohne Einfluß. Durch Eintritt einer Methylgruppe in 2′ wird die Wirkung geschwächt[16]), durch Eintritt einer Phenyl- oder Zyangruppe an dieser Stelle fast vernichtet[35]). Aus historischem Interesse sei das 2′-Methylisozyanin vorangestellt, das sich aus 2 Molekülen Chinaldinsalz bildet, obgleich der Farbstoff als Sensibilisator nicht in Betracht kommt.

2. 2′-Methyl-1,1′-diäthylisozyanin.

$C_{24}H_{25}N_2J \cdot H_2O$



Der Farbstoff wurde im Jahre 1883 von Döbner und Miller[8]) zuerst erhalten. Er enthält 1 Molekül Kristallwasser.

Darstellung (s. auch [16]): Kaufmann und Vonderwahl[31]) machen folgende Angaben: Zur Darstellung des Chinaldinfarbstoffs wurden 29,9 g Chinaldinjodäthylat am Rückflußkühler in 150 ccm siedendem Methylalkohol gelöst und im Verlauf von 20 Minuten mit 28 ccm einer 10 proz. Kalilösung versetzt. Die rotviolette Lösung wurde hierauf in ein Becherglas abgegossen. Nach 5tägigem Stehen hatten sich zu Büscheln vereinigte blaue Spieße neben einem am Boden klebenden Harz abgeschieden. Die Kristalle wurden abgenutscht und durch wiederholtes Auskochen mit Äther von Verunreinigungen getrennt. Durch Kristallisation aus verdünntem Alkohol erhält man den Farbstoff rein.

Chemische und physikalische Eigenschaften: Schmelzpunkt 183°. In Wasser viermal so leicht löslich wie Äthylrot. Aus Äthylalkohol in gedrückten, oktaedrischen Gebilden, dichroitisch in roten Tönen[31]).

Optisches Verhalten: Spektroskopisch verhält sich der Körper wie Äthylrot, die Absorptionsstreifen liegen an der gleichen Stelle, die Maxima bei 518 und 559 mμ[31]). Als Sensibilisator ist der Farbstoff gegen Äthylrot minderwertig[16]).

Die Farbenfabriken in Elberfeld haben 1903 die Darstellung des Sulfats und Sulfonats patentiert[57]) [59]).

---

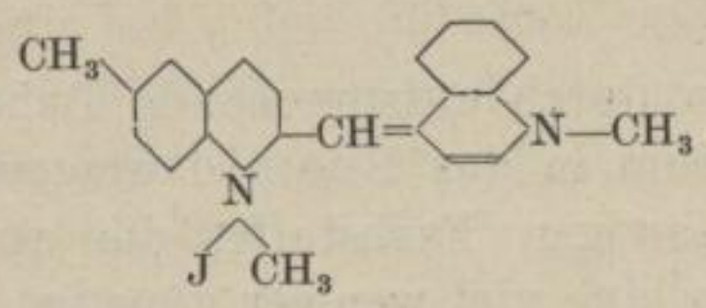
*) Valenta, Photographische Chemie, Halle 1922, II. T., S. 538ff.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

3. Pinaverdol (Sensitolgreen).

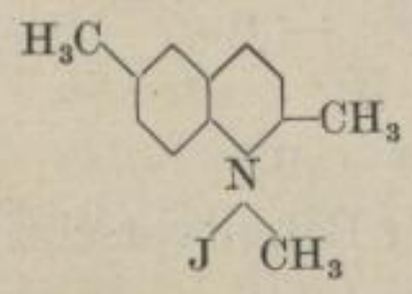
6-Methyl-1,1′-dimethylisozyaninjodid.

$C_{22}H_{21}N_2J$



Die Herstellung dieses von E. König 1903[67]) (Col. Ind.) entdeckten und in den Höchster Farbwerken erzeugten Grünsensibilisators wurde von den Engländern während des Krieges unter dem Namen Sensitolgreen aufgenommen*).

Darstellung des Jodids nach der Patentvorschrift der Höchster Farbwerke[61]) (s. auch [34]): 28 g p-Toluchinaldinjodmethylat



werden mit 55 g Chinolinjodmethylat in etwa 800 ccm Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 6 g Ätzkali versetzt. Der gebildete Farbstoff scheidet sich beim Erkalten zum Teil aus. Aus Äthylalkohol kristallisiert der Farbstoff in feinen blaugrünen Nadeln. Aus Methylalkohol erhält man zunächst die gleichen Kristalle, die sich bei einigem Stehen in der Mutterlauge in derbe, messingglänzende Prismen verwandeln. Sie sind langgestreckte, rechteckige Platten und parallel zur kürzeren Seite tief gefurcht, die Ecken sind oft abgestumpft. Sie haben einen metallisch lichtgrünen Reflex und sind pleochroitisch.

Weitere Eigenschaften: Durchscheinend für weißes Licht; rotes Licht dringt auch durch dickere Schichten[34]). Ziemlich schwer löslich in absolutem Alkohol und Wasser, leicht in verdünntem Alkohol mit rotvioletter Farbe[61]). Die Absorptionsmaxima liegen nach Hübl[19]) in Wasser bei 558 mμ und 515 mμ, in Alkohol bei 558 mμ und 520 mμ.

Das Pinaverdol hat sich namentlich als Grünsensibilisator für Bromsilberkollodiumemulsion bestens eingeführt und wird für diesen Zweck von Hübl warm empfohlen[65])**).

*) Eine andere Bezeichnung ist Olochrom[50]).

**) Pinahandbuch, 10. erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre, S. 12.

Spektrogramm, Absorptions- und Sensibilisierungskurve s. S. 236 u. 239; ferner [15])[34])[35]); Dundon, Brit. J. Phot. 1926, 750; Newton u. Bull, Phot. J. 1905, 16; Eder, Rez., Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, S. 95.

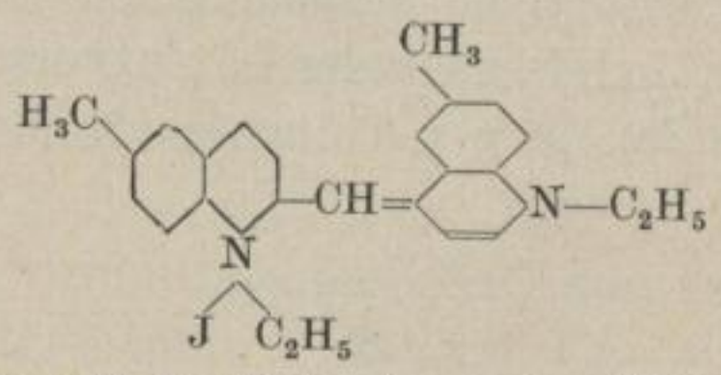
Das Jodid kann durch entsprechende Behandlung mit Silbersulfat und Bromkalium in das Bromid umgewandelt werden.

Die Pinaverdol-artigen Farbstoffe, die am Stickstoff höhere Alkyle tragen, haben eine viel weniger günstige Wirkung*).

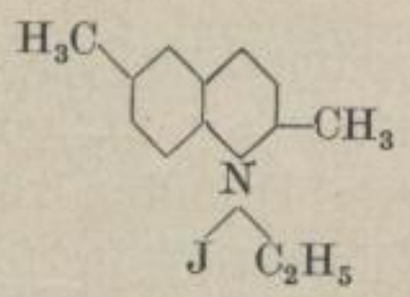
4. Orthochrom (Orthochrom T).

6,6′-Dimethyl-1,1′-diäthylisozyaninjodid.

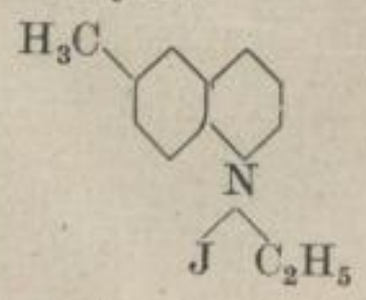
$C_{25}H_{27}N_2J$



Darstellung nach der Patentvorschrift[61]): 30 g p-Toluchinaldinjodäthylat,



und 58 g p-Toluchinolinjodäthylat



werden in etwa 800 ccm Alkohol gelöst und die heiße Lösung mit 6 g Ätzkali, in Alkohol gelöst, versetzt. Nach wenigen Minuten ist die Farbstoffbildung vollendet. Die tiefrote Lösung wird mit Äther versetzt, der ausgefällte Farbstoff durch Umkristallisieren aus Wasser mit Alkohol gereinigt. Der reine Farbstoff bildet dunkelgrüne, glänzende Prismen, die sich leicht in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser mit rotvioletter Farbe lösen. Orthochrom absorbiert in Wasser oder in Alkohol bei 562 mμ und 520 mμ[19]).

Es war der erste von den Höchster Farbwerken in den Handel gebrachte Sensibilisator. Es ist sowohl für Gelatine- wie für Kollodiumemulsion geeignet und sensibilisiert kräftig für Orange,

*) Valenta, Photographische Chemie, Halle 1922, II. T., S. 538ff.

Gelb und Grün. Für Dreifarbenaufnahmen verdient der größeren Rotempfindlichkeit wegen das Pinachrom den Vorzug*).

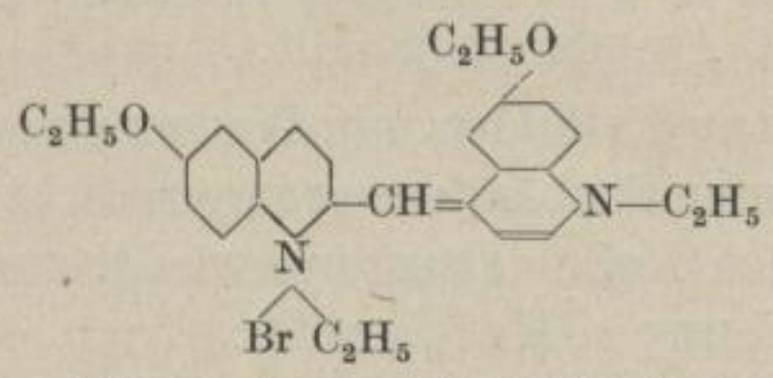
Zur Umwandlung in das Bromid wird das Jodid mit Silbernitrat und darauf mit Bromkalium behandelt und aus Wasser umkristallisiert**).

Absorptions- und Sensibilisierungskurve s. S. 237 u. 240, ferner Eder, Rez. Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, S. 95, dann [15]) und Dundon, Brit. J. Phot. 1926, 750.

5. Pinachrom.

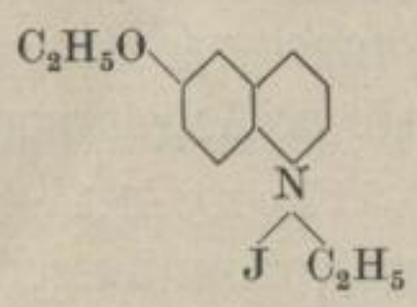
6,6′-Diäthoxy-1,1′-diäthylisozyaninbromid.

$C_{27}H_{31}O_2N_2Br$



Einführung der Alkoxygruppe (-O-Alkyl) in das Isozyanin verschiebt die Absorptionsstreifen im Spektrum nach dem Bereiche der längeren Wellen, und zwar ist die Wirkung in der Chinolinkomponente stärker als in der Chinaldinkomponente[24]). Im D. R. P. 167 770[62]) ist als besonderer Vorzug derartiger Isozyanine gegenüber dem einfachen Isozyanin der weitere Empfindlichkeitsbereich im Rot hervorgehoben, der dem des Zyanins nahekommt. Von diesem unterscheiden sie sich aber vorteilhaft dadurch, daß die Gesamtempfindlichkeit der Platte viel weniger herabgedrückt wird, kein Schleier entsteht, das Sensibilisierungsband kontinuierlich, im Grün nicht unterbrochen ist und die Platten haltbar sind.

In diesem Patent ist die Darstellung einer Reihe hierher gehöriger Farbstoffe beschrieben, die aber mit dem Pinachrom nicht identisch sind. Das dem Farbstoff entsprechende Jodid kann aus 6-Äthoxychinolinjodäthylat

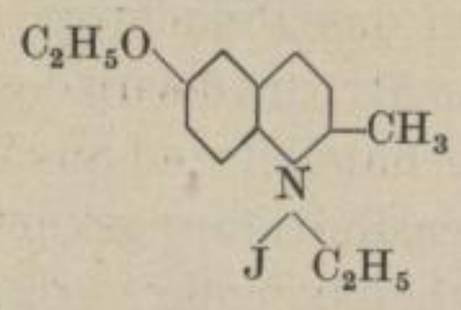


*) Pinahandbuch, S. 10.

**) Die Herstellung der verschiedenen Halogenalkylate gelingt auch in vielen Fällen in der Weise, daß man zuerst die Additionsverbindungen von Chinolinen und Dialkylsulfaten zur Kondensation verwendet und die so hergestellten Farbstoffe in alkoholischem Medium mit sehr konzentrierten wässerigen Lösungen von Halogenkalium umsetzt.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

und 6-Äthoxychinaldinjodäthylat



mit alkoholischer Lauge dargestellt werden. Das entsprechende Methylat wird aus Methylalkohol in dunkelroten Kristallen ohne metallischen Reflex erhalten[46]).

Das Bromid wird daraus mit Silbernitrat und Kaliumbromid dargestellt und mit Ammoniak gefällt.

Eigenschaften: Es bildet mit Wasser eine kolloidale Lösung, die in der Hitze unter Farbänderung in eine echte Lösung übergeht, beim Erkalten in den Kolloidalzustand wieder zurückkehrt[25]). Über die alkoholische Lösung s. Kolthoff[54]).

Optisches Verhalten: Die Absorptionsstreifen, die beim Pinaverdol und Orthochrom in wässeriger oder alkoholischer Lösung noch nicht erheblich von denen des Äthylrots abweichen, erstrecken sich hier bedeutend weiter gegen das Rot[64]). Die Maxima liegen bei 570 und 530 mμ[19]). Das langwellige Band erreicht die D-Linie und ist in alkoholischer Lösung das kräftigere, während in Wasser das kurzwellige stärker hervortritt[64]).

Es hat sich als Sensibilisator für panchromatische Platten namentlich in der Dreifarbenphotographie bewährt und galt seinerzeit als der beste panchromatische Sensibilisator (v. Hübl, Dreifarbenphot., III. Aufl., S. 120). Bei Aufnahmen ohne Filter wird Chromgelb ebenso hell wiedergegeben wie Ultramarin, auch Orange wirkt ziemlich kräftig*).

Spektrogramm und Sensibilisierungskurve s. S. 237, 240 u. 242; Dundon, Brit. J. Phot. 1926, 750; Newton u. Bull, Phot. J. 1905, 16; Eder, Rez., Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, 95.

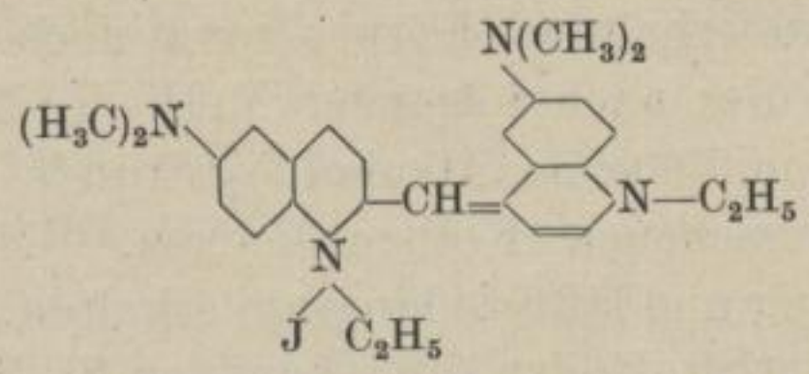
Das 6′-Methoxy-6-äthoxy-1,1′-diäthylisozyaninjodid war von den Höchster Farbwerken ausschließlich für eine englische Trockenplattenfabrik erzeugt worden[38]). In dem Bestreben, das Pinachrom während des Krieges auf englischem Boden zu gewinnen, hat Pope diesen Farbstoff hergestellt und fälschlich für identisch mit dem Jodid des Höchster Farbstoffes gehalten[35]) [38]).

*) Pinahandbuch, S. 14.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

6. Pinachromviolett.

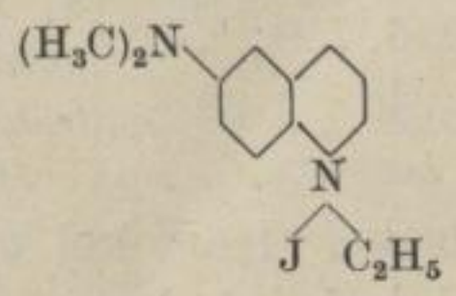
6,6′-Tetramethyldiamino-1,1′-diäthylisozyaninjodid.
$C_{27}H_{33}N_4J$



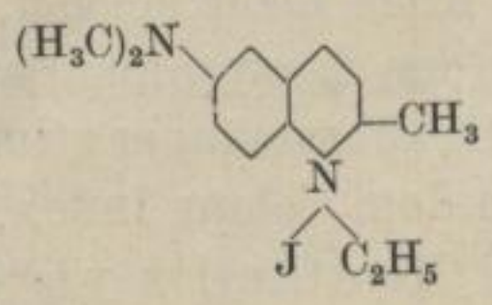
Einführung der Aminogruppe ($-NH_2$) in das Isozyanin wirkt auf das Sensibilisierungsvermögen günstig[35]) [42]). Von den Absorptions- und Sensibilisierungsbändern, die diese Farbstoffe zeigen, variiert das dem Rot näherliegende, breitere und besser definierte stärker mit der Stellung der Aminogruppe. Dabei kann aber auch Verschiebung dieses Bandes gegen das Violett entgegen der Nietzkischen Regel eintreten. Bei der Stellung 6,7 und 6′ wird dieses Band stark, bei der Stellung 5 und 7′ etwas weniger stark gegen das Rot verschoben[42]). Die Einführung von durch Säure substituierten Aminogruppen, z. B. von der Acetaminogruppe ($-NHCOCH_3$) und der Zinnamoylaminogruppe ($-NH-CO-CH=CH-C_6H_5$) in die Isozyanine beeinträchtigen hingegen, soweit experimentelles Material vorliegt, ihre Wirksamkeit.

Das Pinachromviolett ist von E. König und Stählin in die photographische Praxis eingeführt worden. Die hier angeführte Darstellungsvorschrift von Barbier stammt aus späterer Zeit[38]).

Darstellung[37]): Man läßt ein Gemisch von 13,1 g 6-Dimethylaminochinolinjodäthylat (2 Mol.)



6,8 g 6-Dimethylaminochinaldinjodäthylat (1 Mol.)



und 40 ccm Alkohol bis zur völligen Lösung kochen und fügt zur kochenden Flüssigkeit die genau titrierte konzentrierte wässerige Lösung von 2,24 g Ätzkali. Man läßt noch 15 Minuten lang am Rück-

flußkühler kochen, läßt erkalten und fügt 120 ccm Äther hinzu. Nach 24 Stunden trennt man von dem abgesetzten Farbstoff, wäscht ihn mit sehr wenig Alkohol, dann mit Wasser und stellt ihn zum Trocknen. Der so erhaltene Körper muß noch gereinigt werden. Barbier erreicht dies nach folgender Methode: Man läßt 20 g des rohen Farbstoffes mit 60 ccm Alkohol ½ Stunde lang in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben kochen. Man filtriert rasch die kochende Lösung und läßt sie langsam erkalten. Nach 24 Stunden trennt man vom Farbstoff, der keine harzigen Stoffe mehr, aber noch einen roten Begleitkörper als Verunreinigung enthält. Zu dessen Entfernung suspendiert man das kristallisierte Produkt in dem zehnfachen Gewicht 10 proz. Essigsäure und läßt es innerhalb 3—4 Stunden unter zeitweiligem Schütteln in Lösung gehen. Man trennt den ungelöst gebliebenen roten Begleitkörper durch Filtration, wäscht ihn hierauf mit einer geringen Menge wenig verdünnter (10 proz.) Essigsäure, vereint alle Filtrate und versetzt sie mit einem Überschuß an Ammoniak. Das Zyanin setzt sich in Form einer harzigen veilchenfarbigen Masse ab, die an den Wänden des Gefäßes haftet. Man dekantiert auf ein Filter, wäscht mit wenig Wasser und kocht nach sorgfältigem Abgießen des Kolbeninhalts mit der sechsfachen Gewichtsmenge Alkohol. Man filtriert die kochende Lösung und läßt sie dann langsam erkalten. Das Zyanin setzt sich in schönen, grünen, glänzenden, vollkommen reinen Kristallen ab.

Eigenschaften: Diese Kristalle sind sehr leicht löslich in Chloroform, löslich zu 4% in kaltem Alkohol und zu 28% in kochendem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser[37]).

Spektrogramm und Sensibilisierungskurve s. S. 237 u. 240; ferner Dundon, Brit. J. Phot. 1926, 750; Eder, Rez. Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927. S. 95.

Die Sensibilisatoren Isokol, Homokol und Perikol, die von den Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer in den Handel gebracht wurden und heute keine Rolle mehr spielen, gehören nach verschiedenen Angaben ebenfalls den Isozyaninen an. Die genaueren Ausführungen der einzelnen Gewährsmänner stimmen aber untereinander nicht ganz überein. Nach dem Colour Index, I. Aufl., unter Nr. 807, besitzen sie eine ähnliche Konstitution wie Orthochrom, Pinachrom und Pinaverdol. Nach H. E. Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe (Springer, Berlin 1926), werden sie aus Bromchinolinen und Bromchinaldinen hergestellt, wie sie in dem D. R. P. 170048[59])

beschrieben sind. Zum Teil sollen sie mit Pinaverdol, Orthochrom, Pinachrom identisch sein (die sich allerdings nicht von Bromchinolinen und Bromchinaldinen ableiten). Die Darstellung erfolgt unter Verwendung der p-Toluolsulfosäure-methylester-additionsverbindungen an Stelle der Jodmethylate. Nach J. M. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften (Halle 1927), S. 324, ist das Isokol ein Isozyaninfarbstoff, der sich wie ein Gemisch von Äthylrot mit Pinazyanol verhält; das Homokol ist danach ein Isozyaninäthylsulfat, das sich wie ein Gemisch von Äthylrot mit Isochinolinrot verhält; das Perikol ein Isozyanin-toluol-äthylsulfat.

Literatur.

1. C. G. Williams, Jb. 1856, 532; J. pr. 69, 355 (1856), C. 1856, 817.
2. v. Babo, Jb. 1857, 407; C. 1858, 218.
3. A. W. Hofmann, C. r. 55, 849 (1862).
4. C. G. Williams, Soc. (II.) 1, 375 (1863).
5. G. Nadler und V. Merz, J. pr. 100, 129 (1867).
6. H. W. Vogel, B. 8, 1635 (1875).
7. O. Fischer, B. 16, 721 (1883).
8. O. Döbner und W. v. Miller, B. 16, 2465 (1883).
9. W. Spalteholz, B. 16, 1847 (1883).
10. S. Hoogewerff und W. A. Van Dorp, Rec. 2, 28, 41, 317 (1883).
11. S. Hoogewerff und W. A. Van Dorp, Rec. 3, 337 (1884).
12. J. M. Eder, Sitz.-Ber. kais. Akad. d. Wiss. Wien 1884.
13. H. Decker, B. 24, 692 (1891).
14. A. Miethe, Chem. Ind. 26, 54; C. 1903, I, 553.
15. E. Valenta, Phot. Korr. 40, 65, 359 (1903).
16. A. Miethe und G. Book, B. 37, 2008, 2821 (1904).
17. B.....s, Österr. Chem. Ztg. 8, 178; Phot. Corr. 1905, 135; C. 1905, I, 1564.
18. G. Book, B. 38, 3804 (1905).
19. A. von Hübl, Eders Jb. 19, 183 (1905).
20. W. König, J. pr. 73, 100 (1906).
21. Ed. Salm, Z. f. El. 12, 99 (1906); C. 1906, I, 871.
22. E. Vongerichten und C. Höfchen, B. 41, 3054 (1908).
23. E. Stenger und H. Heller, Z. f. Rpr. techn. 1908, 1. u. 2. H.; C. 1908, II, 7.
24. S. E. Sheppard, Soc. 95, 15 (1909).
25. S. E. Sheppard, Proc. chem. Soc. 24, 134; C. 1909, I, 85; Proc. Roy. Soc. London A 82, 256; C. 1909, II, 74.
26. H. Königsberger und K. Kilchling, A. d. Ph. (4) 28, 889; C. 1909, II, 2117.
27. W. Nernst, B. 42, 3178 (1909).
28. M. Handa, B. 42, 3179 (1909).
29. H. Decker und A. Kaufmann, J. pr. 84, 235 (1911).
30. W. König, J. pr. 86, 166 (1912).
31. A. Kaufmann und E. Vonderwahl, B. 45, 1404 (1912).
32. H. R. Kruyt und J. M. Kolthoff, Koll. Ztg. 21, 22 (1917).
33. O. Fischer, J. pr. 98, 211 (1918).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

34. L. E. Wise, E. Qu. Adams, J. R. Stewart und C. H. Lund, J. Ind. Eng. Chem. 11, 460; C. 1920, I, 754.
35. W. H. Mills und W. J. Pope, Phot. J. 60, 183 (1920).
36. W. Mills und R. Sc. Wishart, Soc. 117, 579 (1920).
37. H. Barbier, Bl. (4) 27, 427 (1920).
38. E. König, Phot. Korr. 57, 312 (1920).
39. E. Qu. Adams und H. L. Haller, Am. Soc. 42, 2389, 2661 (1920).
40. W. König und O. Treichel, J. pr. 102, 63 (1921).
41. W. Pope, Bl. Soc. Chim. Belg. 30, 169; C. 1921, IV, 1050.
42. F. M. Hamer, Soc. 119, 1432 (1921).
43. F. M. Walters und R. Davis, J. Franklin Inst. 193, 103; C. 1922, II, 1007.
44. W. König, B. 55, 3293 (1922).
45. A. Terenin, Z. f. Phys. 23, 294; C. 1924, II, 790.
46. C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbransen, Proc. Roy. Soc. London B. 96, 293; C. 1924, II, 1229.
47. E. V. Angerer, Phys. Z. 26, 864 (1925).
48. J. Moir, Soc. 127, 2338 (1925).
49. W. H. Mills und R. Raper, Soc. 127, 2466 (1925).
50. H. Calmels, Bl. Soc. franc. Phot. (3) 13, 205; C. 1926, II, 3136.
51. E. Rosenhauer, B. 59, 2356 (1926).
52. O. Bloch und F. Hamer, Phot. J. 68, 21 (1928).
53. F. M. Hamer, Soc. 1928, 206.
54. J. M. Kolthoff, Am. Soc. 50, 1604 (1928).

Patente.

55. Engl. P. 1090 v. 1859, Ch. H. Gr. Williams.
56. D. R. P. 142 926 v. 1902, Miethe und Traube.
57. D. R. P. 158 078 v. 1903, Bayer; Frdl. VII, 327.
58. D. R. P. 158 349 v. 1904; Agfa; Frdl. VIII, 539.
59. D. R. P. 170 048 v. 1903; Bayer; Frdl. VIII, 537.
60. D. R. P. 170 049 v. 1903, Bayer; Frdl. VIII, 539.
61. D. R. P. 167 159 v. 1903, Höchst, Frdl. VIII, 531.
62. D. R. P. 167 770 v. 1903, Höchst; Frdl. VIII, 533.
63. Pat. Anm. F. 17 379 v. 1903, Höchst; Frdl. VII, 325; Franz. P. 17 379 v. 1903; Engl. P. 9598 v. 1903.

Ferner:

64. E. König, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, II. Aufl., Halle 1921.
65. A. v. Hübl, Atelier d. Phot., 11, 20 (1904).
66. E. Adinolfi, R. A. L. 31, I, 461 (1922).
67. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1924, 1194.
68. L. Hirschler, Bioch. Z., 190, 411 (1927).
69. Fr. M. Hamer, Soc. 1930, 995.

Anhang.

Apozyanine.

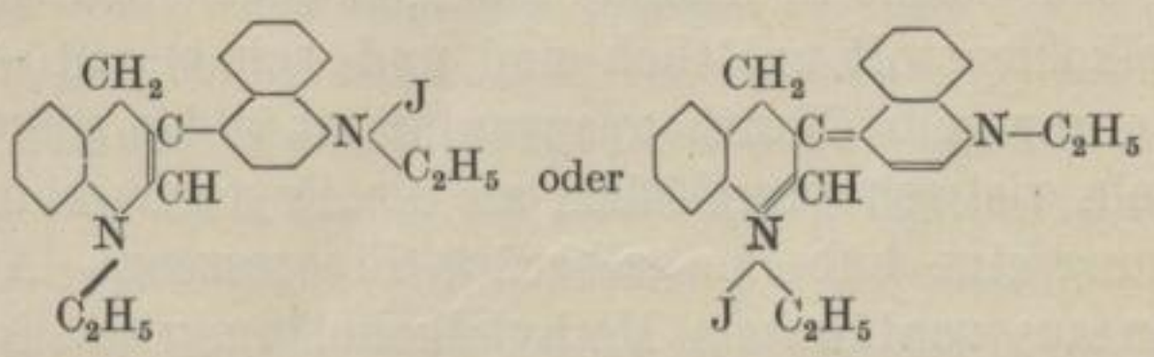
Die Bildung von Zyaninen war anfangs an unreinem Chinolin beobachtet worden. Erst als Spalteholz[2]) erkannt hatte, daß

Verunreinigung mit Homologen — Chinaldin oder Lepidin — für das Entstehen dieser Farbstoffe wesentlich ist, war es möglich, durch planmäßige Bearbeitung die Gruppe zu dem Umfang und zu der Bedeutung zu führen, die sie heute einnimmt. Bei dieser raschen Entwicklung blieben ältere Hinweise auf eine Farbstoffbildung aus reinem Chinolin unbeachtet.

Als solche wären die Analysenzahlen zu nennen, die A. W. Hofmann[1]) an einer Zyaninfraktion erhalten hatte, sowie die Art und Weise, auf die sich Spalteholz selbst über seine Entdeckung äußerte. Daher stellte das Höchster Patent aus dem Jahre 1903[3]) trotz einigen gelegentlichen, zumal in der Technik gemachten Erfahrungen[4]) vor neue Tatsachen. Es wurde gefunden, daß auch die Halogenalkylate des reinen Chinolins und seiner Derivate, die im Pyridinkern keine Methylgruppen tragen, durch Behandeln mit Alkali in Farbstoffe umgewandelt werden. Auch diese Farbstoffe sind photographisch wirksam, von einer praktischen Verwendung ist aber nichts bekannt.

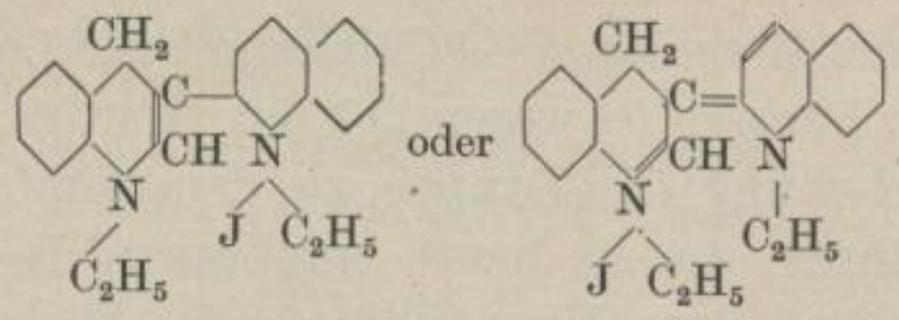
Bei dieser Reaktion entstehen gelbe und rote Farbstoffe nebeneinander. Kaufmann und Strübin[4]) haben 1911 für diese Körper die Bezeichnung „Apozyanine“ eingeführt, und zwar nennen sie die roten Farbstoffe „Erythroapozyanine“, die isomeren orangegelben „Xanthoapozyanine“. Die Erythroapozyanine wurden nachher auch unter den Nebenprodukten des Äthylrots nachgewiesen[6]). Kaufmann und Strübin[4]) stellten zum erstenmal Formelbilder auf, auf deren Mängel später Decker[5]) hinwies. 1922 zog W. König[7]) einen anderen Bau dieser Farbstoffe in Erwägung. Seine Formulierung wurde 1928 durch Mills und Ordish[9]) ausführlich begründet und für die Erythroverbindungen experimentell bewiesen. Demzufolge sind die beiden Chinolinkerne bei den Erythrokörpern in der Stellung 3,4, bei den Xanthokörpern in der Stellung 3,2 miteinander verbunden*), so daß sich folgende Formeln ergeben:

Für die Erythroapozyanine z. B.:



für die Xanthoapozyanine:

*) Über die Bezeichnung s. S. 11, Anm.



Zwischen den aufgestellten Alternativen ist aus den bei den Zyaninen angeführten Gründen schwer zu entscheiden.

Selbstredend kann durch Variation der Ausgangsmaterialien eine große Anzahl verschieden substituierter Apozyanine[3]) [8]) dargestellt werden.

Die Darstellung der Apozyanine der Formel $C_{22}H_{23}N_2J$ (siehe die oben angeführten Formeln) schildern Kaufmann und Strübin[4]) [s. auch [8])] in Anlehnung an das Patent[3]): 28,5 g reines Chinolinjodäthylat werden in 15 ccm Methylalkohol aufgekocht und die siedende Flüssigkeit mit 14 ccm einer 10 proz. methylalkoholischen Kalilauge versetzt. Die vorerst gelbe Farbe der Lösung geht dabei über Gelbbraun in Rot über. Nach 10 Minuten werden weitere 14 ccm der Kalilösung zugefügt. Die Farbe ist nun rotviolett, fuchsinartig, und die Flüssigkeit fängt bald an, unter Ausscheidung von gelben Kristallen zu stoßen. Es wird nun mit etwa 150 ccm Alkohol verdünnt, aufgekocht und durch Filtration von dem schwer löslichen Xanthoapozyanin getrennt. Nach dem Erkalten und längerem Stehen kristallisieren prachtvoll rote, kupferglänzende Nadeln des Erythroapozyanins aus. Die Gesamtausbeute an Farbstoff betrug nach diesem Verfahren gegen 40 % der angewendeten Jodide, und zwar entsteht der rote Farbstoff in bedeutend größerer Menge als sein organgegelber Begleiter. Dieser wird bestenfalls, bei Verwendung von absolutem Alkohol und Natriumäthylat in einer Ausbeute von 15 % gewonnen.

Eigenschaften: Das Erythroapozyanin[4]) erhält man nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol in Form prachtvoll dunkelroter, kupferglänzender Nadeln, die sich in Chloroform, Aceton und Wasser, sehr leicht in Alkohol lösen, dagegen in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind und sich bei 210—220° zersetzen. Das orangegelbe Xanthoapozyanin[4]) ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln viel schwerer löslich als die Erythroverbindung und zeigt in Lösung eine hübsche gelbgrüne Fluoreszenz. Aus heißem Wasser, dann aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert bildet es prachtvolle, zu einem Filz vereinigte lange Nadeln, die unter Zersetzung bei 320° schmelzen. Sie enthalten Kristallwasser, das bei längerem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure abgegeben wird.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sowohl die Erythro- wie die Xanthoverbindungen unterscheiden sich von den Zyaninen und Isozyaninen durch ihr Verhalten gegen starke Säuren, von denen sie nicht momentan entfärbt werden[3]) [4]). Die Erythrokörper besitzen noch schwach basische Eigenschaften, sie lösen sich in überschüssiger konz. Mineralsäure beinahe farblos auf, die Färbung tritt aber beim Verdünnen mit Wasser oder kurzem Erhitzen wieder zutage. Längeres Einwirken von Mineralsäure zerstört sie dagegen vollständig. Die Xanthoapozyanine besitzen keine basischen Eigenschaften mehr. Durch Zusatz von Mineralsäure werden sie aus ihren Lösungen abgeschieden[4]).

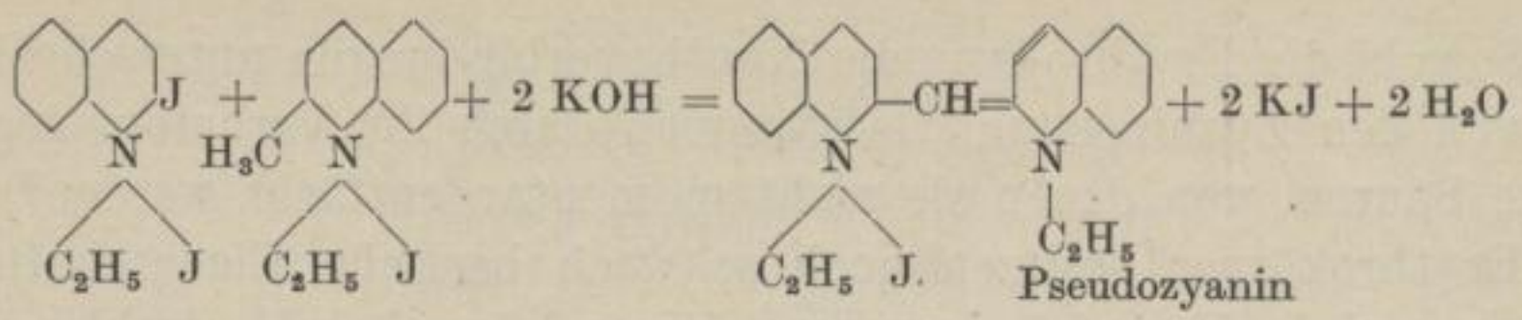
Literatur.

1. A. W. Hofmann, Jb. 1862, 351; C. r. 55, 849; C. 1863, 353.
2. W. Spalteholz, B. 16, 1847 (1883).
3. D. R. P. 154 448 v. 1903, Höchst; Frdl. VII, 326.
4. A. Kaufmann und P. Strübin, B. 44, 690 (1911).
5. H. Decker u. A. Kaufmann, J. pr. 84, 239 (1911).
6. A. Kaufmann und E. Vonderwahl, B. 45, 1404 (1912).
7. W. König, B. 55, 3293 (1922).
8. C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbransen, Proc. Roy. Soc. London, B. 96, 293; C. 1924, II, 1229.
9. W. H. Mills und H. G. Ordish, Soc. 1928, 81.

II. Pseudozyanine.

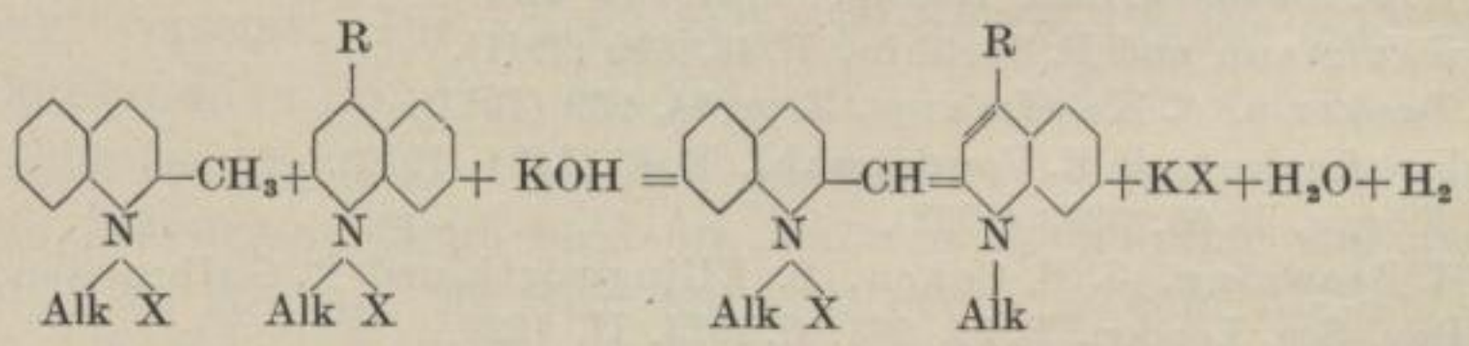
Bei den Lepidinzyaninen vermitteln beiderseits die Kohlenstoffatome 4*) die Verknüpfung der beiden Chinolinringe, bei den Isozyaninen greift das verbindende Kohlenstoffatom einerseits in die Stelle 4, andererseits in die Stelle 2 der Chinolinringe ein. Eine dritte Möglichkeit, daß sich beide Chinolinringe mit der Stelle 2 an der gegenseitigen Verknüpfung beteiligen, war wohl vorauszusehen, aber erst im Jahre 1920 machten O. Fischer und Scheibe[3]) darauf aufmerksam, daß bereits acht Jahre vorher Kaufmann und Vonderwahl[1]) die Bildung des einfachsten derartigen Farbstoffes beobachtet hatten. In der Anmerkung zu einer Arbeit hatten diese Forscher die kurze Bemerkung gemacht, daß sich aus 2-Jodchinolin-jodäthylat mit Chinaldin-jodäthylat und Lauge sehr langsam ein roter Farbstoff bilde; offenbar hatte folgende Reaktion stattgefunden:

*) Über die Bezeichnung im Chinolinring s. S. 11, Anm.

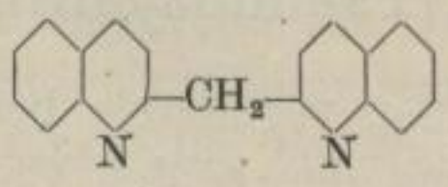


Pseudozyanin

Für die neue Körperklasse schlug O. Fischer[2]) die Bezeichnung „Pseudoisozyanine“ vor, die später zu „Pseudozyanine“[7])[8]) vereinfacht wurde. Er wies zur Gewinnung dieser Körper noch einen anderen Weg, der dem Verfahren zur Darstellung der Zyanine aus den Salzen des Lepidins und Chinolins, der Isozyanine aus den Salzen des Chinaldins und Chinolins entsprach. Normalerweise greift dabei die Methylgruppe des Lepidins oder Chinaldins in die Stelle 4 des Chinolinsalzes ein. Ist diese Stelle aber z. B. durch eine Phenylgruppe besetzt, so wird die Stelle 4 durch die Stelle 2 vertreten, und es entsteht bei Verwendung von Chinaldin ein Pseudozyanin.



Diese Synthese ist selbstredend nur für solche Pseudozyanine verwendbar, die in einer 4-Stellung substituiert sind. Sehr durchsichtig, wenn auch praktisch bedeutungslos ist die Überführung des 2,2′-Dichinolylmethans



in ein Pseudozyanin durch G. Scheibe[5])[6]), der dabei auch tieferen Einblick in die Beziehung zwischen Farbe und Konstitution zu gewinnen suchte[4])[9]).

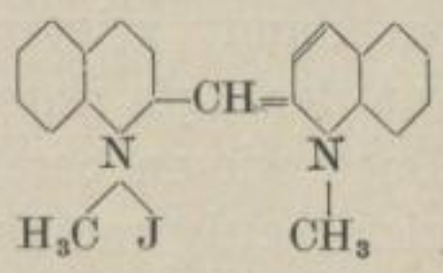
Die photodynamische Bedeutung dieser Farbstoffe geht erst aus einer Mitteilung von Fr. Hamer[10]) aus dem Jahre 1928 hervor, derzufolge sie im Blaugrün des Spektrums sensibilisieren und einige von ihnen von praktischer Verwendbarkeit sein sollen. Die alte Angabe von Kaufmann über ihre Bildung wurde von Hamer zu einer brauchbaren Darstellungsweise ausgestaltet, vornehmlich, indem der leichten Zersetzlichkeit des 2-Jodchinolins durch entsprechende Maßnahmen Rechnung getragen wurde. Auf diesem Wege wurden sieben neue, substituierte Pseudozyanine hergestellt, u. a. solche, in denen die beiden Chinolinringe voneinander verschieden

sind. In diesem Falle sind Isomerien, die auf der Ungleichheit der beiden Chinolinkerne beruhen, nir beobachtet worden.

Die beiden Chinolinkerne dürften vollkommen gleichwertig sein, so daß die angeführte Strukturformel den tatsächlichen Verhältnissen nicht ganz entspricht. Eine Formel, die diesen Umstand berücksichtigt, ist nur mit Hilfe von Partialvalenzen darstellbar, wie es bei den Karbozyaninen (s. S. 51) ausführlich dargelegt ist.

In die Reihe der Pseudozyanine müssen schließlich noch einige Abkömmlinge komplizierterer Ringsysteme gerechnet werden [11] [12].

Als Vertreter der ganzen Gruppe sei eines der ältesten Pseudozyanine, das bereits von Fischer und Scheibe[3]) erhaltene 1,1′-Dimethylpseudozyaninjodid



besprochen.

Zu seiner Darstellung wurden nach Hamer[10]) 12 g 2-Jodchinolin-jodmethylat und 8,6 g Chinaldin-jodmethylat mit 600 ccm absolutem Alkohol gekocht und mit 60 ccm einer absolut alkoholischen Lösung von 4 g Ätzkali versetzt. Nach halbstündigem Erhitzen waren alle ungelösten Anteile verschwunden. Das Produkt (Rohausbeute 52 %) wurde nach dem Umkristallisieren in einer Ausbeute von 39 % d. Th. erhalten. Aus Alkohol schied sich das Jodid in Form kompakter, pleochroitischer, grün und purpur gefärbter Kristalle aus, aus Methylalkohol in Form feiner roter Kristalle. Es schmilzt unter Zersetzung bei 245—246°[10]). Es absorbiert im Spektralbereich von 523 mμ, 488 mμ und 455 mμ, und zwar nimmt die Stärke der Absorption in dieser Reihenfolge ab[6]). Bei Badeplatten ist es wirksamer als in Emulsion[10]).

Absorptions- und Sensibilisierungskurve von Pseudozyaninen s. [6]), ferner Bloch u. Hamer, Phot. J. 1928, 22.

Literatur.

1. A. Kaufmann und E. Vonderwahl, B. 45, 1417, Anm. (1912).
2. O. Fischer, J. pr. 98, 204 (1918).
3. O. Fischer und G. Scheibe, J. pr. 100, 86 (1920).
4. G. Scheibe und E. Roßner, B. 53, 2064 (1920).
5. G. Scheibe, B. 54, 786 (1921).
6. W. König, B. 55, 3293 (1922).
7. W. H. Mills, Soc. 121, 455 (1922).
8. W. Th. K. Braunholtz und W. H. Mills, Soc. 121, 2004 (1922).

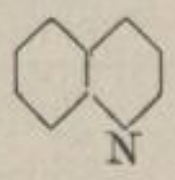
SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

9. G. Scheibe, B. 56, 137 (1923).
10. Fr. M. Hamer, Soc. 1928, 206.
11. Fr. M. Hamer, Soc. 1930, 995.
12. O. Bloch und Fr. M. Hamer, Phot. J. 1930, 347.

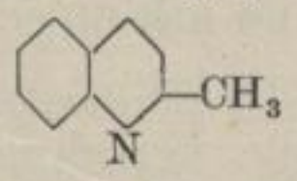
III. Chinolinrot.

$C_{26}H_{19}N_2Cl$

Im Jahre 1882 meldete E. Jacobsen[1] [16]) ein Patent an, demzufolge er durch Erwärmen von Chinolin $C_9H_7N_1$



mit Benzotrichlorid $C_6H_5C\,Cl_3$ zu einem rotvioletten basischen Farbstoff gelangte; Färbungen damit zeigten eine intensive rotgelbe Fluoreszenz. Er wurde von der Agfa unter dem Namen Chinolinrot technisch hergestellt[6]). Doch wiesen bereits Veröffentlichungen[2]) [3]) aus dem Jahre 1883 etwa gleichzeitig und ähnlich wie bei den Zyaninen nach, daß nur das dem Steinkohlenteer entstammende Chinolin den Farbstoff liefert, und dieses auch nur dann, wenn das in ihm als Verunreinigung enthaltene Homologe, das Chinaldin $C_{10}H_9N$

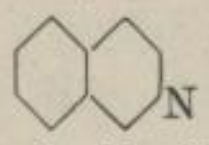


nicht vorher daraus entfernt worden war; es zeigte sich aber auch umgekehrt, daß bloßes Chinaldin, ohne beigefügtes Chinolin, nicht zur Farbstoffbildung führte. So erschien ein Zusatzpatent[4]) [17]), nach dem das Chinolinrot aus einem Gemisch von Chinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid dargestellt wird. In diesem Patent wird zum ersten Male der Reaktionsablauf in einer chemischen Gleichung formuliert:
$C_6H_5C\,Cl_3 + C_9H_7N + C_{10}H_9N = C_6H_5C\,Cl(C_9H_6N)\,(C_{10}H_8N) + 2HCl$
Der Vorgang und die Bruttozusammensetzung des Chinolinrots $C_{25}H_{19}N_2Cl$ sind bereits richtig angegeben.

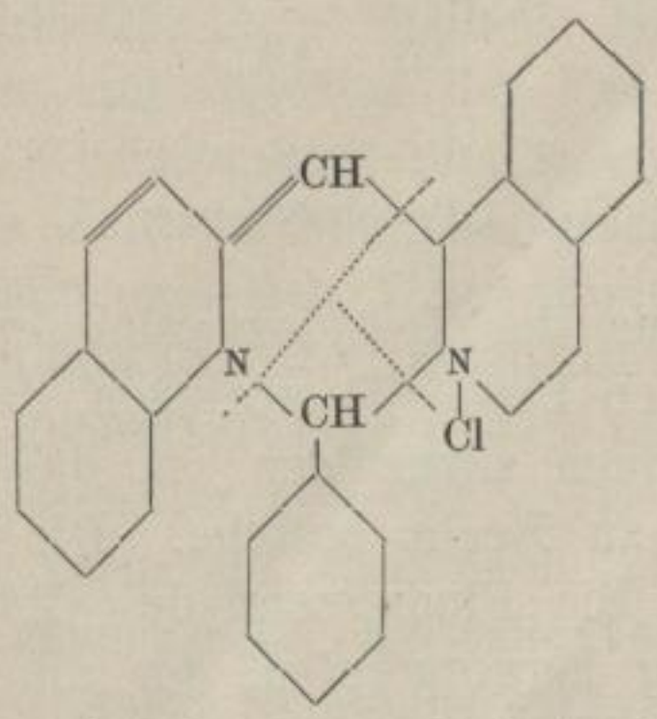
An der Klarstellung dieser Tatsachen scheint größtenteils A. W. Hofmann[6]) beteiligt gewesen zu sein, der sich auf Veranlassung des Erfinders diesem Problem zugewendet hatte. Bei Wiederholung der Versuche fielen ihm die geringen Farbstoffausbeuten auf und erweckten in ihm Zweifel an der Richtigkeit der Deutung des Vorganges. Der Farbstoff hatte wohl auch an Interesse verloren, da er als solcher zu teuer und unecht war[19]), und so blieb die Untersuchung liegen, bis H. W. Vogel[5]) ihn 1885 zur Darstellung farbenempfindlicher photographischer Platten verwendete.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Um diese Zeit wurde im Teerchinolin eine weitere Beimischung, das isomere Isochinolin entdeckt,



das sich vom Chinolin nur durch die Lage des Stickstoffatoms unterscheidet. Nun vermutete Hofmann in diesem Stoff einen wesentlichen Reaktionspartner bei der Farbstoffbildung, und tatsächlich wurde die Farbstoffbildung gefördert, wenn dabei das Chinolin durch das Isochinolin ersetzt wurde. Die durchschnittliche Ausbeute betrug jetzt 9—12%[6]). Ein neues Patent[19]) zieht aus dieser Feststellung Nutzen. Es erzeugt den Farbstoff aus Isochinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid, stellt aber gleichzeitig fest, daß auch aus reinem Chinolin, Chinaldin und Benzotrichlorid ein ähnlicher Körper entsteht. Wir haben also hier zwei Farbstoffe vor uns, die sich nach dem gleichen Schema bilden und die gleiche empirische Zusammensetzung haben, das „Chinolinrot“ und „Isochinolinrot“. Das Chinolinrot des Handels ist in Wirklichkeit Isochinolinrot. Die ersten Überlegungen über die Struktur der Substanzen, die Hofmann anstellte, haben sich im folgenden nicht bewährt. Doch hatte Hofmann in dem Bestreben, in den Aufbau des Farbstoffs tiefer einzudringen, eine Menge wertvoller Reaktionen durchgeführt. Er hatte ihn durch Zink und Salzsäure zur „Leukobase“*) reduziert und sein Molekül zu einfacheren Verbindungen aufgespalten. Erst in den Jahren 1910[7]) und 1912[8]) glückte es Vongerichten und seinen Mitarbeitern, auf Grund des oxydativen Abbaus für das Isochinolinrot eine Strukturformel als wahrscheinlich hinzustellen:



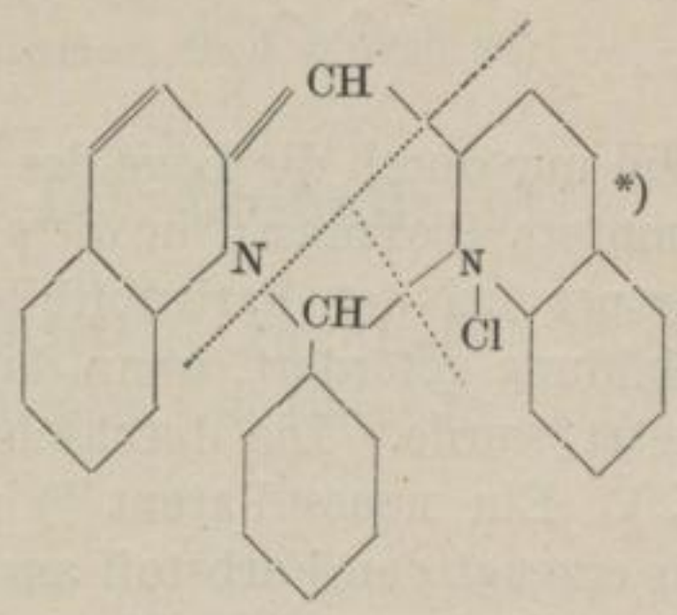
**)

*) „Leukoverbindungen“ sind meist ungefärbte Reduktionsprodukte von Farbstoffen, die sich leicht wieder zum Farbstoff oxydieren lassen.

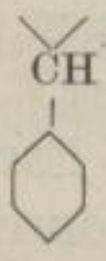
**) Die punktierten Linien sollen die einzelnen Bausteine andeuten, aus denen sich der Farbstoff zusammensetzt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

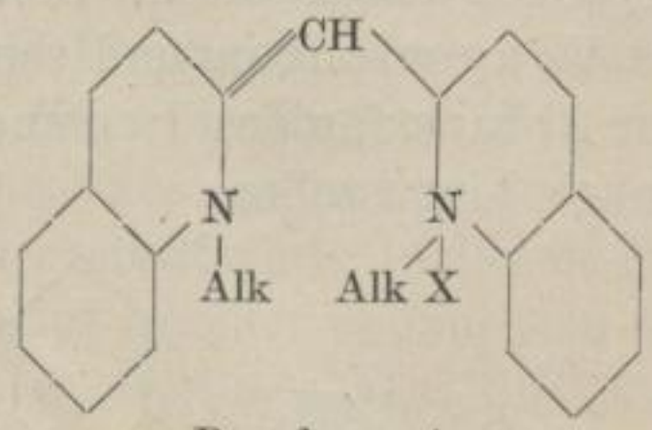
H. Scheibe[10]) hat 1921 diese Formel auf das Chinolinrot übertragen und durch eine neue Synthese bestätigt.



Die erste Formulierung ging zwar aus einer richtigen Einfühlung in das Problem hervor, ein exakter Beweis stand aber zu jener Zeit noch aus. Diesen führte Scheibe durch Vergleich mit den Farbstoffen der Zyaningruppe, deren Analogie schon Vongerichten hervorgehoben hatte. Denkt man sich beim Chinolinrot die zweiwertige Gruppe



durch zwei Alkylreste ersetzt, so gelangt man zu den Pseudozyaninen



„Pseudozyanine“

Nachdem die Chemie der Pseudozyanine erforscht war, konnte Scheibe den strikten Beweis[15]) erbringen, daß auch das Chinolinrot den Pseudozyaninen zuzuzählen sei, daß also die bereits angenommene Formel zu Recht bestehe. Die Pseudozyanine sollen nicht fluoreszieren. Die Fluoreszenz des Chinolinrots wird daher erst durch den Ring hervorgerufen, der die beiden Chinolinkerne miteinander verbindet[13]) [15]).

---

*) Die punktierten Linien sollen die einzelnen Bausteine andeuten, aus denen sich der Farbstoff zusammensetzt.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Darstellung: Nach dem ersten Patent von Jacobsen[16]) erwärmt man gleiche Volumina von Benzotrichlorid und Teerchinolin und fällt aus den wässerigen Auszügen der Schmelze den Farbstoff durch Alkalizusatz. Er wird zur Reinigung nochmals aus saurer Lösung mit Alkalien gefällt. Das Benzotrichlorid kann man durch Benzotribromid $C_6H_5CBr_3$ oder die Chlorobromide $C_6H_5CCl_2Br$ und $C_6H_5CClBr_2$ ersetzen, ferner die Reaktion durch Zusatz von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Zinkoxyd beschleunigen, die Ausbeute aber nicht verbessern. Man kann aber an Stelle des Benzotrichlorids weiter[17]) Benzalchlorid $C_6H_5CHCl_2$ oder die entsprechenden Bromverbindungen bei Gegenwart von Zinkchlorid anwenden.

Als vorteilhafteste Darstellungsweise nennt A. W. Hofmann[6]) folgende Vorschrift nach der Angabe von Zierold: 100 g Steinkohlenteerchinolin, zwischen 235—240° siedend, werden mit 25 g möglichst trockenen Chlorzinks gemischt. In die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung läßt man alsdann 40 g Benzotrichlorid aus einem Tropftrichter langsam einfließen, indem man überdies durch rasche Verteilung desselben in der sich alsbald stark rötenden Flüssigkeit Sorge trägt, daß die Temperatur infolge der ziemlich heftigen Reaktionswärme nicht über 120—130° steige. Bei Anwendung der angegebenen Gewichtsmengen nimmt die Arbeit etwa 3—4 Stunden in Anspruch. Nach Verlauf dieser Zeit übergießt man das harzige, an den Wänden des Gefäßes haftende Reaktionsprodukt mit einer dünnen Kalkmilch (100 g reinen Kalk auf 1 l Wasser), welche durch einen Wasserdampfstrahl zum Sieden erhitzt wird. Der Farbstoff ist in salzsäurehältigem Wasser viel weniger löslich als in reinem: Der zugesetzte Kalk setzt die Farbstoffbase in Freiheit, zerlegt aber auch das vorhandene Chlorzink, mit welchem der Farbstoff eine unlösliche Verbindung eingeht. Gleichzeitig werden sehr beträchtliche Mengen von Chinolin, welche nicht in Reaktion getreten sind, durch den Kalk in Freiheit gesetzt, mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und wiedergewonnen. Um den Farbstoff möglichst vollständig in Lösung zu bringen, wird die Flüssigkeit längere Zeit im Sieden erhalten und dann auf ein Heißwasserfilter geworfen. Das klare, karmesinrote Filtrat, mit Salzsäure vermischt; setzt nach dem Erkalten eine nicht unerhebliche Menge kleiner roter Kristalle von mehr oder weniger reiner Farbe ab. Zur weiteren Reinigung wird der Farbstoff mehrmals aus siedendem Wasser mit Salzsäure ausgeschieden. Zur Entfernung der letzten Anteile von Asche muß er wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und aus Alkohol umkristallisiert werden.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Darstellung mit Hilfe von Isochinolin schildern Harris und Pope[12]) folgendermaßen: 5 g Isochinolin, 5,2 g Chinaldin und 2,5 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in einem Kochkolben gemischt, wobei Wärmebildung eintritt. Das Gemisch wird in einem Ölbad auf 90° gehalten und 7,6 g Benzotrichlorid hinzugefügt. Dann wird die Temperatur für eine Stunde auf 150—155° erhöht, nach welcher Zeit die Schmelze mit etwas verdünntem Alkohol aufgenommen und das Produkt mit 1 l 10 proz. Kalkmilch vermischt wird. Die Lösung wird jetzt 3 Stunden im Dampfstrom destilliert, um die unveränderten Basen wiederzugewinnen. Die kochende Lösung (1,5 l) wird filtriert und das Filtrat mit 15 ccm Salzsäure behandelt. Beim Abkühlen kristallisiert der Farbstoff aus (4,2 g) und erweist sich als frei von unorganischen Substanzen. Er wird vorteilhaft aus kochendem Wasser, 380 ccm für jedes Gramm, umkristallisiert, wobei man zu 100 ccm Lösung 1 ccm Salzsäure hinzufügt.

Von Dr. E. König stammt die folgende erprobte Vorschrift für die Herstellung des Isochinolinrots. 15 g Isochinolin, 15 g Benzoesäure, 37,5 g Chinaldin und 22,5 g Benzotrichlorid werden in einem ¾ l-Kolben mit aufgesetztem Kühler über freier Flamme auf etwa 200° erhitzt. Es erfolgt eine lebhafte Reaktion, die so geleitet wird, daß die Masse bis zum halben Kolbeninhalt aufkocht. Dann wird sie mit Wasser in einen 3 l-Kolben übergespült, mit Kalkmilch bis zur Naphtophtalein-alkalischen Reaktion versetzt und das überschüssige Chinaldin nebst Benzotrichlorid mit durchgeblasenem Wasserdampf entfernt. Beim Erkalten scheidet sich Isochinolinrot, durchsetzt mit Benzoesäure ab, die nach dem Absaugen mit Äther weggewaschen wird. Die Ausbeute an getrocknetem Rohprodukt beträgt 15 g. Zur Reinigung wird es mittels heißen Wassers und Kalkmilch in Lösung gebracht und heiß filtriert, der Rückstand noch ein- bis zweimal ausgekocht, bis das Filtrat nicht mehr intensiv rot gefärbt ist. Die vereinten Filtrate werden dann heiß mit viel Salzsäure angesäuert und kristallisieren lassen.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chinolinrot aus Teerchinolin und das aus reinem Isochinolin hergestellte stimmen in jeder Beziehung miteinander überein. Nur wird das Teer-Chinolinrot nicht in so schönen Kristallen erhalten, es bildet feine Nadeln, der metallische Reflex fehlt, die Farbe der Lösung und der Anfärbungen auf Wolle und Seide zeigt einen Stich ins Violette[6]).

Das reine Isochinolinrot kristallisiert am schönsten, wenn man eine heiße, verdünnte, wässerige Lösung mit Salzsäure bis

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

höchstens zur beginnenden Trübung vermischt und dann langsam erkalten läßt. Auf diese Weise erhält man den Farbstoff in zwar kleinen, aber deutlichen, sehr dünnen quadratischen Blättchen oder etwas dickeren vierseitigen Prismen. Aus Alkohol wird er bei freiwilligem Verdunsten in wohlausgebildeten, vierseitigen Prismen mit pyramidenförmig zugespitzten Enden erhalten, die oft ½ cm lang werden. Nach genaueren Messungen gehören sie dem monoklinen System an. In durchfallendem Licht zeigen sie je nach ihrer Dicke ein mehr oder weniger tiefes Karmesin. In reflektiertem Licht erscheinen sie rotbraun mit grünlich-gelber Metallspiegelung. Die Luftfeuchtigkeit halten sie hartnäckig zurück[6]). In kaltem Wasser sind sie schwer löslich, leichter in heißem[6]) [18]). Der aus Teerchinolin gewonnene Farbstoff ist in Wasser etwas leichter löslich[6]), dürfte aber noch immer sehr wenig oder fast unlöslich sein[1]) [16]). Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff[1]) [6]) [16]). Die wässerige und alkoholische Lösung ist im durchfallenden Licht karmesinrot und zeigt im reflektierten Licht eine starke, gelbrote Fluoreszenz[6]) [19]). Seide und Wolle werden leuchtend rosa gefärbt mit einer bestimmten Andeutung von gelber Fluoreszenz[6]), gegen Alkalien ist der Farbstoff beständig und kann daraus unverändert umkristallisiert werden. Ätznatron fällt aus der kaltgesättigten wässerigen Lösung einen Niederschlag, ebenso erzeugen NaCl, NH_4Cl, HCl, H_2SO_4, HNO_3 und Oxalsäure Niederschläge, wahrscheinlich unverändertes Chlorid[6]). Die Lösung in Schwefelsäure ist farblos und wird beim Verdünnen rot (Colour Index)[6]).

Der Farbstoff gibt mit Zinkchlorid ein Doppelchlorid[16]), und durch Umsetzung mit Silberoxyd die rote Farbbase[6]).

Optisches Verhalten: Sowohl das Chinolinrot wie das Isochinolinrot zeigen in Alkohol zwei verwaschene Absorptionsbänder. Das Maximum des stärkeren, blaugrünen Bandes liegt bei 500 mμ, das des schwächeren, grünen Bandes bei 540 mμ, das Spektrum des Chinolinrots ist ausgesprochener als das des Isochinolinrots[5]). In Wasser liegen die Absorptionsstreifen bei 529,4 und 492,7 mμ (Colour Index). Das Intensitätsmaximum der Fluoreszenz liegt (beim Isochinolinrot) bei 600,7 mμ[14]).

Die Wirkung des Isochinolinrots erstreckt sich auf Grün und Gelb und geht etwas weiter ins Orange als bei Erythrosin. Der Farbstoff hat weniger praktisches als wissenschaftliches Interesse. Er ist neben dem Pinaflavol der einzige basische Grün-Gelb-Sensi-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bilisator und läßt sich mit den übrigen Chinolinfarbstoffen ohne weiteres mischen. Derartige Mischungen dienen z. B. zu Spektralaufnahmen*).

Vogel hat durch Kombination mit dem Zyanin, dessen Wirkung mehr dem Rot zuliegt, die ersten panchromatischen Platten hergestellt und diese noch vor der Anmeldung zum Patent[18]) als Azalinplatte in den Handel gebracht. Doch konnten sie sich wegen ihrer geringen Empfindlichkeit und Haltbarkeit in der Folgezeit gegen die Erythrosinplatte nicht behaupten.

Absorptionskurve s. [6]).

Auch eine Reihe von Abkömmlingen des Chinolinrots sind als Farbstoffe hergestellt worden.

Literatur.

1. E. Jacobsen, B. 15, 2646 (1882).
2. O. Fischer, B. 16, 721 (1883).
3. E. Jacobsen und C. L. Reimer, B. 16, 1082 (1883).
4. E. Jacobsen, B. 16, 2541.
5. H. W. Vogel, Sitz.-Ber. Berl. Akad. d. Wiss. 1886, 1206.
6. A. W. Hofmann, B. 20, 4 (1887).
7. E. Vongerichten und L. Krantz, B. 43, 128 (1910).
8. E. Vongerichten und W. Homann, B. 45, 3446 (1912).
9. L. P. Krantz, Chem. Weekblad 11, 364; C. 1914, I, 2182.
10. G. Scheibe, B. 54, 786 (1921).
11. W. König, B. 55, 3293 (1922).
12. J. E. G. Harris und W. J. Pope, Soc. 121, 1029 (1922).
13. G. Scheibe, B. 56, 137 (1923).
14. Th. Duseberg, Physik. Z. 26, 175, C. 1925, I, 2431.
15. G. Scheibe und W. Fischer, B. 59, 502 (1926).

Patente.

16. D. R. P. 19 306 v. 1882, E. Jacobsen, Berlin; Frdl. I, 158.
17. D. R. P. 23 967 v. 1882, E. Jacobsen, Berlin; Frdl. I, 159.
18. D. R. P. 39 779 v. 1886, H. W. Vogel, Berlin.
19. D. R. P. 40 420 v. 1886, Agfa; Frdl. I, 160.

IV. Karbozyanine.

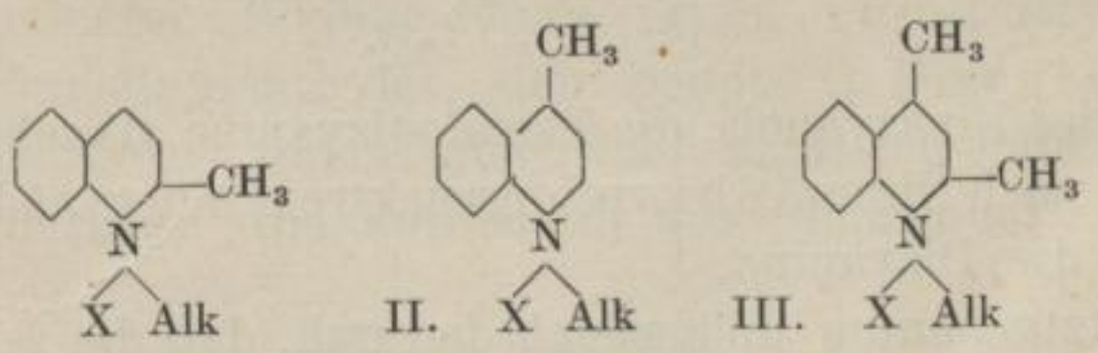
Die Bildung jener Farbstoffe, die von Mills und Pope[10]) unter dem Namen Karbozyanine zusammengefaßt wurden, ist im Anfange nur zufällig, besonders bei der Herstellung der Zyanine und Isozyanine, beobachtet worden. So berichten bereits Hoogewerff und Van Dorp[1]) 1884 in ihrer Arbeit über Zyanine, daß eine alka-

*) Pinahandbuch, 10. erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre, S. 23.

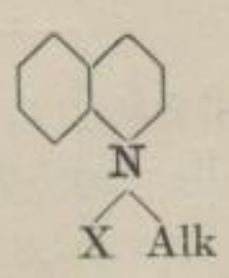
SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lische Lösung, die Lepidinjodamylat (II) allein enthält, beim Stehen an der Luft eine blaue oder grünlichblaue Farbe annimmt, konnten aber daraus keinen Farbstoff isolieren. Im Jahre 1886 fand C. Beyer[2]), daß das Jodamylat des 2-4-Dimethylchinolins (III)*), in verdünnte Lauge eingetragen, ein Öl abscheidet, das sich in der alkalischen Emulsion bei Luftzutritt nach einiger Zeit in eine feste, dunkle, metallisch glänzende Masse verwandelt, die sich in Alkohol mit prächtig blauer Farbe löst. Die Lösung färbte Seide und Wolle intensiv an, doch wurde diese Färbung durch schwache Säuren wieder zerstört. „Wir haben es hier", folgert Beyer, „ohne Zweifel mit einer dem Zyanin ähnlichen Verbindung zu tun." Der Körper spielte später in dem Streit über die Konstitution der Zyanine eine Rolle, und zwar in der Frage, ob auch in Stellung 2 und 4 substituierte Chinoline zur Zyaninbildung befähigt seien. Ein als B....s[3]) gezeichneter Autor behauptete 1905, aus 2-4-Dimethylchinolin ein Zyanin erhalten zu haben. Doch konnte Book[4]) in Übereinstimmung mit Beyer nachweisen, daß sich der beobachtete Farbstoff nur in Gegenwart von Luftsauerstoff bilde.

Schon im Jahre 1903 hatte die Berliner Agfa[38]) ein Verfahren patentieren lassen, nach dem man aus Chinaldin- (I), Lepidin- (II) und Dimethylchinolinhalogenalkylen (III)



für sich oder gemischt mit Chinolinhalogenalkyl



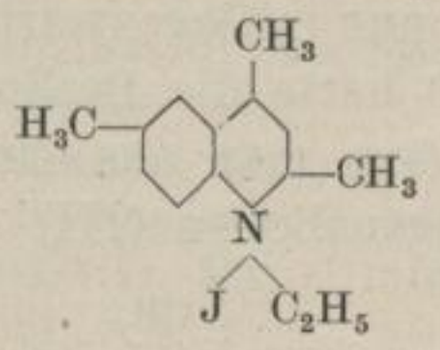
durch Oxydation, z. B. mit Ferrizyankalium, zu Farbstoffen gelangte, die sich ebenso wie die bekannten Zyanine zu Sensibilisatoren eigneten. Bald darauf, in den Jahren 1905—07, erschienen die Patente der Höchster Farbwerke[39–43]), denen zufolge unter mannigfacher Abänderung Chinolinjodäthylat mit Chinaldinjodäthylat durch Formaldehyd HCHO oder Formaldehyd-liefernde Substanzen, oder auch Chloroform, Bromoform oder Jodoform in alkalischer Lösung in

---

*) Über die Bezeichnung s. S. 11, Anm.

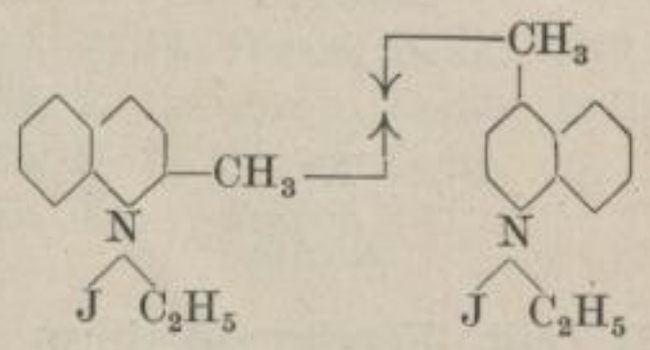
den Farbstoff „Pinazyanol“ verwandelt werden. Am günstigsten wirkt der Ester der Orthoameisensäure, wie freilich erst später[17]) [36]) [44]) gefunden wurde. Durch Heranziehen von Methyl-Homologen des Chinolins und Chinaldins wurden weitere Farbstoffe erhalten, die als Dizyanin und Pseudodizyanin bekannt wurden.

Der erste Schritt zur Aufklärung dieser Farbstoffgruppe wurde von O. Fischer unternommen. Fischer wies nach, daß sich das in den Höchster Patenten erwähnte Chinolinsalz an der Reaktion nicht beteiligt, sondern daß lediglich eine Verknüpfung zweier Chinaldinmolekel stattfindet. Diese erfolgt durch die beiden 2-ständigen Methylgruppen, denn die Reaktionsfähigkeit dieser Methylgruppen gegen Aldehyde ist nach der Farbstoffbildung verschwunden. Daher kann im Gegensatz zu den Zyaninen und Isozyaninen eine Substitution in der freien 2- oder 4-Stellung des Chinolinkernes die Bildung dieser Farbstoffe nicht verhindern. So entstehen aus dem Jodäthylaten des 2-4-Dimethyl- und des 2-4-6-Trimethylchinolins



Homologe des Pinazyanols, die Pseudodizyanine, daneben aber Farbstoffe, die nach ihren Absorptionsspektren einer anderen Gruppe angehören, die Dizyanine.

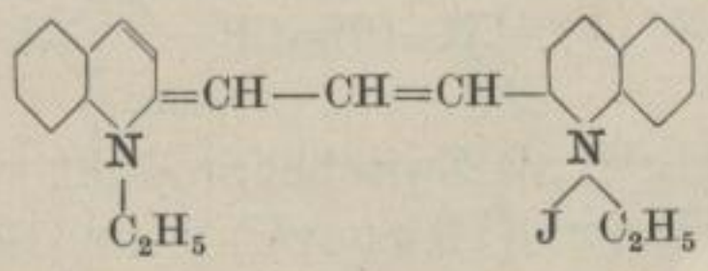
Die letztgenanten bilden sich dadurch, daß die 2-Methylgruppe des einen Ringes und die 4-Methylgruppe des anderen Ringes reagieren,



denn der einfachste Farbstoff dieses Typus entsteht aus einem Molekel Chinaldin (2-Methylchinolin)-jodäthylat (I) und einem Molekel Lepidin (4-Methylchinolin)-jodäthylat (II)[7]). Die Darstellung von Farbstoffen, in denen beide reagierende Methylgruppen in Stellung 4 stehen, wurde um diese Zeit von G. Scheibe[24]) in Angriff genommen, indem er 2 Molekel Lepidinjodäthylat (II) miteinander verknüpfte. Derartige Verbindungen scheinen übrigens auch bei den oben erwähnten Reaktionen als Nebenprodukte zu entstehen. Beschrieben

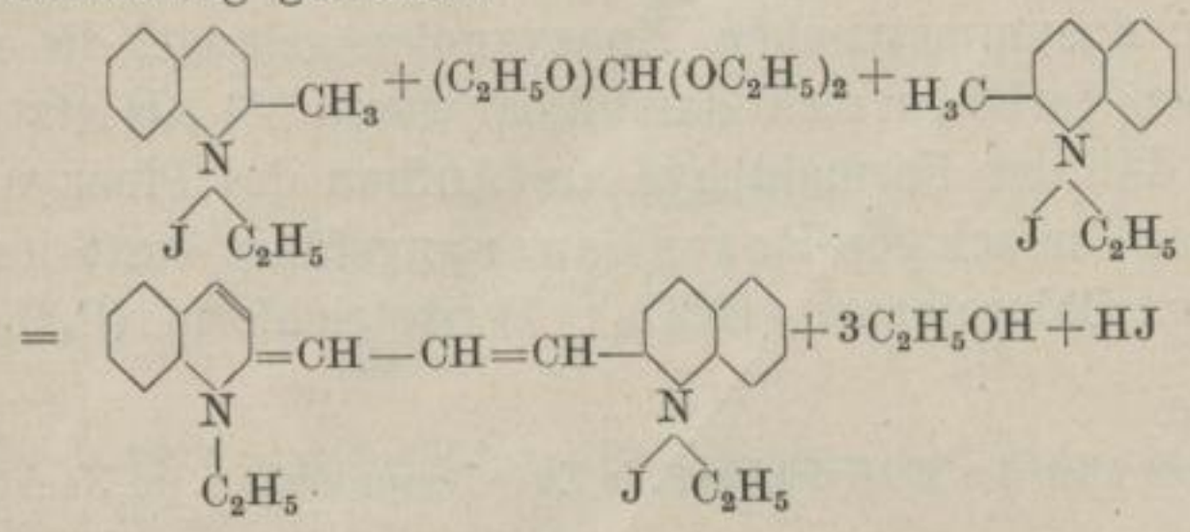
wurde dieser Farbstoff 2 Jahre später durch Adams und Haller[13]), die ihn als „Kryptozyanin" bezeichneten.

Während O. Fischer die Bedeutung der Methylgruppen für die Farbstoffbildung erkannte, hat er die Rolle, die der Formaldehyd dabei spielt, mißdeutet. Er vermutete in ihm ein bloßes Oxydationsmittel, wie ja solche tatsächlich im Agfa-Patent statt des Formaldehyds zur Verwendung kommen. Seiner Ansicht stellten Wise, Adams, Stewart und Lund[9]) eine andere Formel für das Pinazyanol entgegen, nach der der Formaldehyd in die Struktur des Farbstoffes eintritt. Er sollte die beiden Chinaldinkomponenten ohne Mitbeteiligung der Methylgruppen zu einem Zyanin verknüpfen. Schließlich hat Mills, der sich gemeinsam mit Pope[10]) um die Herstellung dieser bisher nur in Deutschland erzeugten Farbstoffe auf englischem Boden sehr verdient gemacht hat, 1920 in einer Arbeit mit Hamer[11]) durch Analysen den Beweis erbracht, daß das Kohlenstoffatom des Formaldehyds ins Molekül des Farbstoffs tatsächlich eingetreten ist. Nach spektralen Befunden war aber ein Zyaninartiger Aufbau ausgeschlossen, der sich überdies mit den Produkten des oxydativen Abbaues nicht in Einklang bringen ließ. Vielmehr reagiert der Formaldehyd mit den Methylgruppen zweier Chinaldinkerne unter Bildung eines neuen Farbstofftypus. Der Zusatz von Chinolinjodäthylat, den bereits O. Fischer als überflüssig erkannt hatte, schien gleichwohl in vielen Fällen der Ausbeute sehr förderlich. Die Formel für das Pinazyanol

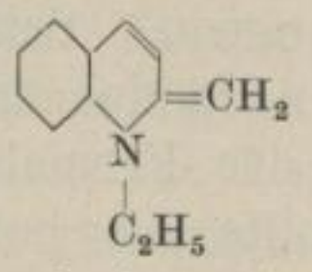


wurde von späteren Bearbeitern wiederholt bestätigt und auf die anderen Karbozyanine ausgedehnt.

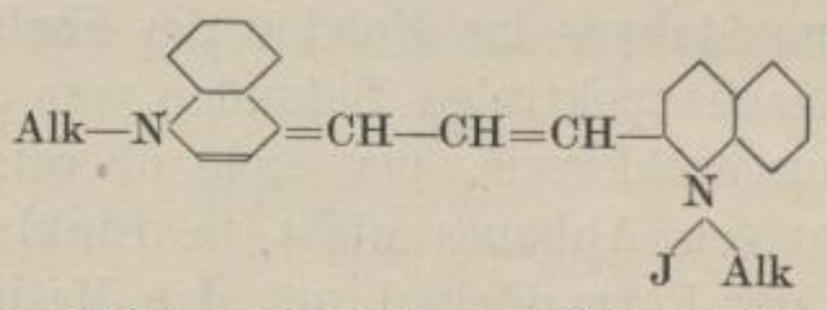
So hat W. König[17]) [44]), s. auch [26]), 1922 durch Verwendung von Orthoameisensäureester statt des Formaldehyds die Bildung höchst durchsichtig gestaltet



und gleichzeitig eine Darstellungsweise gefunden, die sich im folgenden unter Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel[36]) als sehr brauchbar erwiesen hat. Dabei nahm er — ebenso wie Vongerichten und Höfchen bei der Bildung der Zyanine und Isozyanine (s. dort)[17]) — an, daß das Chinaldinjodäthylat zuerst unter dem Einflusse des Alkalis als Zwischenprodukt eine besonders reaktive Methylenbase der Formel

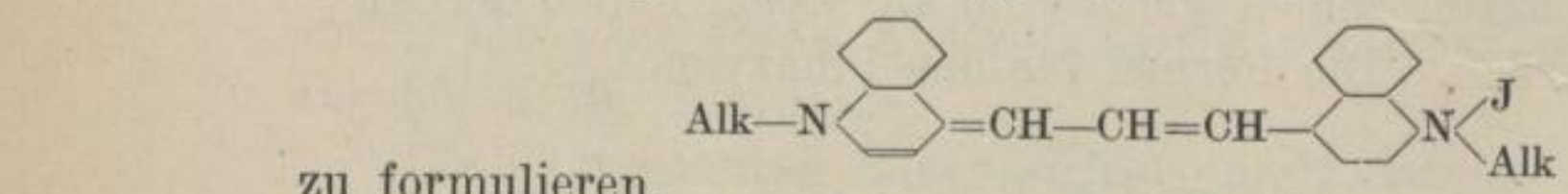


bilde. Die Wirkung der Oxydationsmittel, die ja auch ohne Formaldehydzusatz Pinazyanolbildung bewirken, konnte er darauf zurückführen, daß durch sie ein Teil des Chinaldins unter Formaldehydbildung zerstört wird. Indem er die Formulierung von Mills und Hamer[11]) auf die Dizyanine übertrug, gab er diesen die allgemeine Konstitution:



Sie wurde 1925 von Mills und Odams[25]) auf Grund von Analysen und optischen Untersuchungen bestätigt.

Demzufolge ist das Kryptozyanin als



zu formulieren.

Die von W. König[17]) als Zwischenprodukt vermutete Methylenbase haben 1925 Mills und Raper[27]) beim Betanaphtochinaldin, 1926 Rosenhauer[32]) auch beim Chinaldin und Lepidin isoliert*). Über weitere Zwischenprodukte bei der Pinazyanolsynthese hatte Hamer[20]) schon vorher bedeutungsvolle Aufschlüsse gegeben. Mills und Raper haben die von ihnen aufgefundene Base auch zur Gewinnung von Farbstoffen verwendet und sind so zu theoretisch interessanten unsymmetrischen Pinazyanolen gelangt, die nach den gebräuchlichen Methoden nicht darstellbar waren.**) Als letzte Bestätigung dafür, daß der Formaldehyd am Aufbau des Pinazyanols teilnimmt, sei der Versuch von Rosenhauer angeführt, statt des Formaldehyds, bzw. Chloroforms ($HCCl_3$), Benzotrichlorid ($C_6H_5CCl_3$) zu

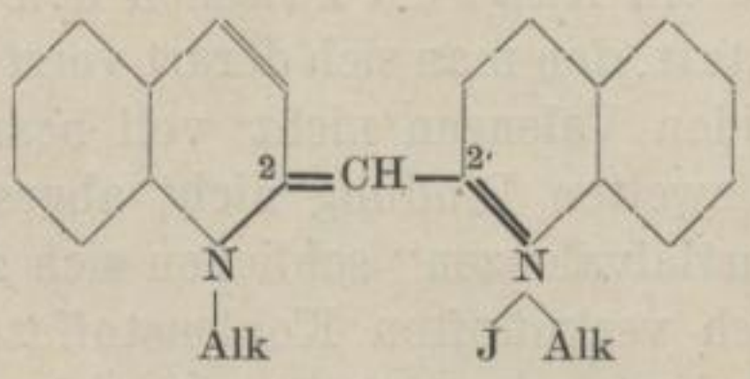
*) s. S. 15.

**) Weiteres über die Methylenbase als Zwischenprodukt s. im Nachtrag S. 190.

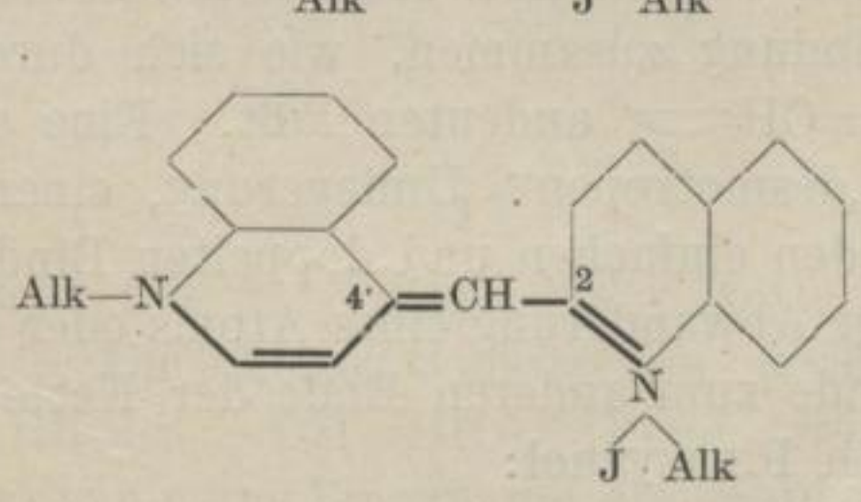
verwenden. Bei dem entstandenen Pinazyanol-artigen Farbstoff konnte er durch Analyse scharf nachweisen, daß hier der ganze Kohlenstoffkomplex des Benzotrichlorids in das Molekül eingetreten war.

In den vergleichenden Arbeiten über die Zyanine, Isozyanine, Pseudozyanine und die verschiedenen Glieder der Karbozyaningruppe, die man sämtlich wegen ihrer nahen strukturellen Verwandschaft als Glieder einer großen Farbstoffklasse, der „Zyaninfarbstoffe" im allgemeinen, auffaßt, spielten Beobachtungen an den Absorptionsspektren wiederholt eine ausschlaggebende Rolle und wurden dann mit jener Kette von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen in engste Verbindung gebracht, die man sich unter regelmäßigem Wechsel von einfachen und Doppelbindungen durch einen großen Teil des Moleküls laufend denken kann und die auch sonst in einer wesentlichen Beziehung zur Farbstoffnatur steht.*)

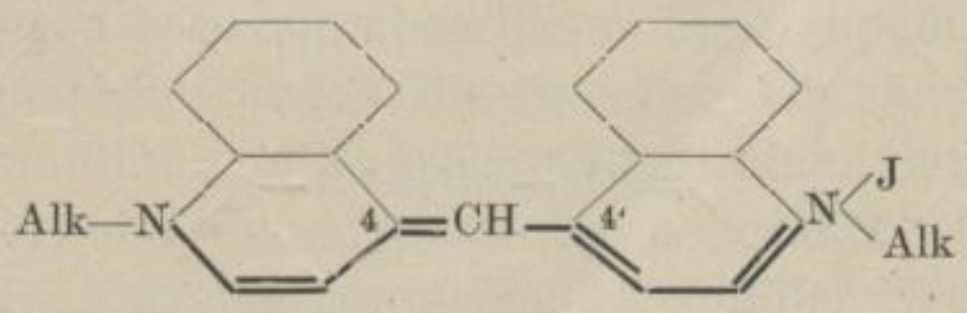
Pseudozyanine:



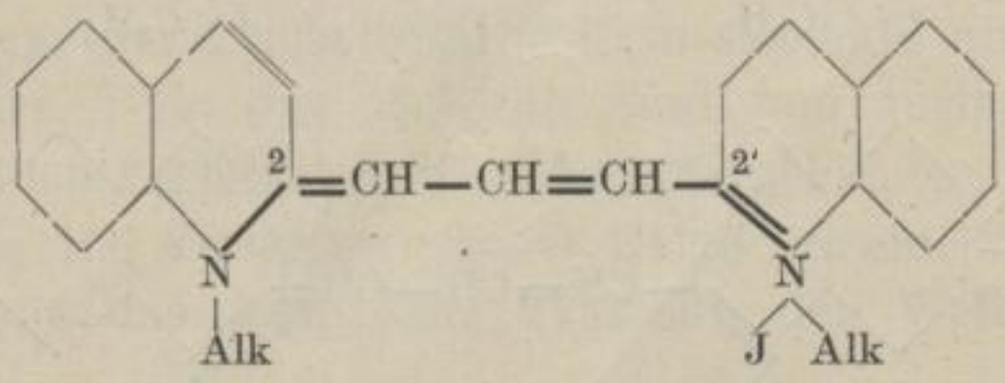
Isozyanine:



Zyanine:

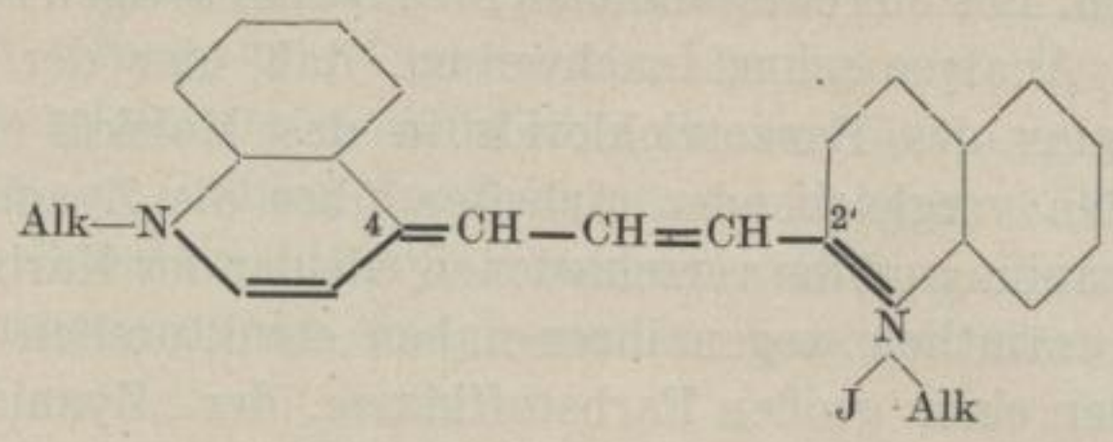


Pinazyanole:

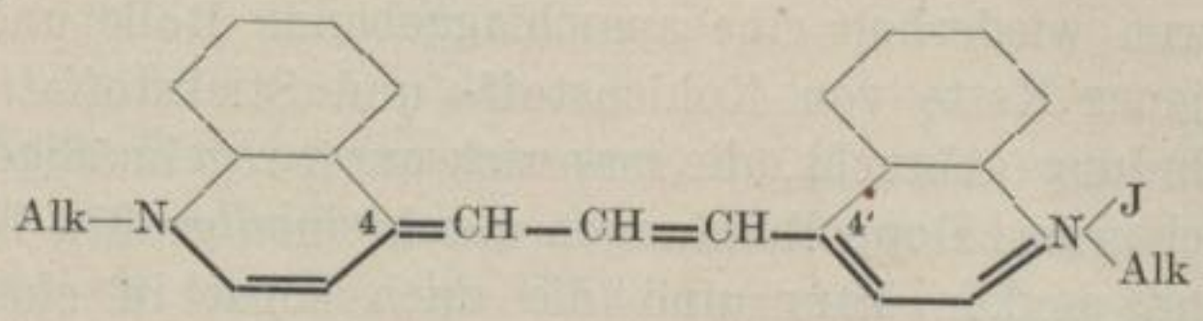


*) Siehe darüber auch im Kapitel über Zyanine und Isozyanine.

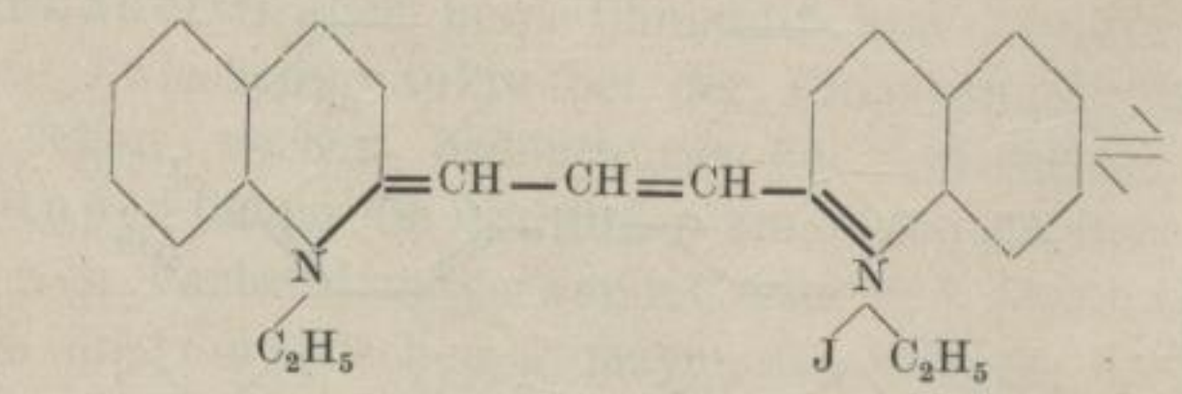
Dizyanine:

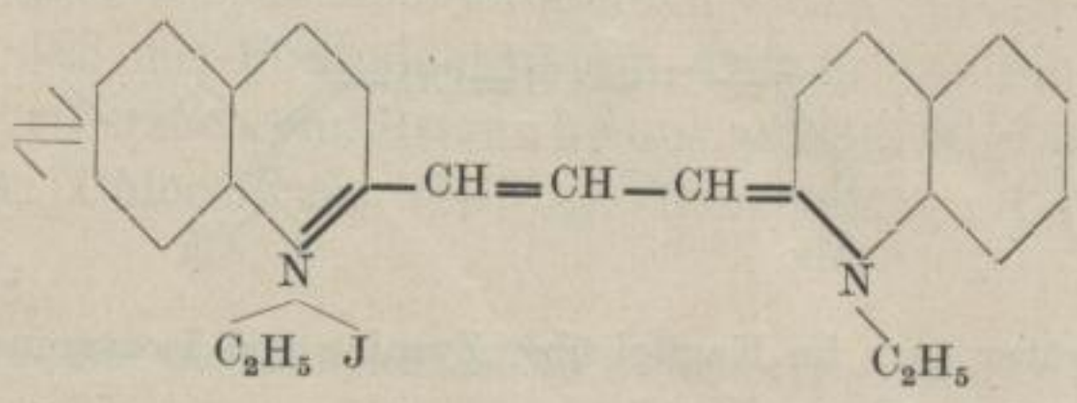


Kryptozyanine:



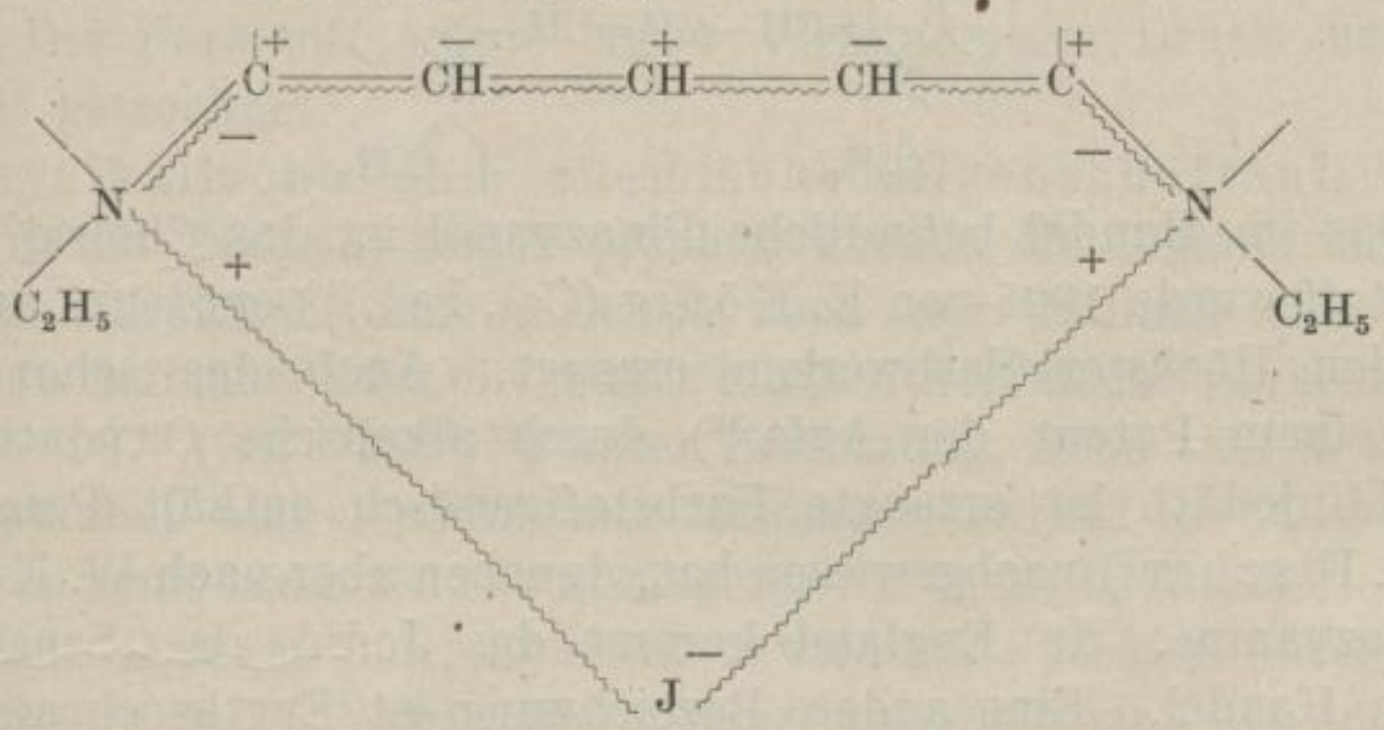
In einer derartigen Kette von „konjugierten" Doppelbindungen findet nach Thiele ein Ausgleich zwischen den doppelten und einfachen Bindungen statt, den man sich derart vorstellt, daß die Doppelbindungen die beiden Valenzen nicht voll beanspruchen, sondern ein Teilbetrag der zweiten Bindung nicht abgesättigt wird. Diese freigebliebenen „Partialvalenzen" schließen sich zwischen den untereinander nur einfach verknüpften Kohlenstoffatomen zu einer weiteren Art von Bindung zusammen, wie sich durch das Schema ⋯CH⌣CH⋯CH⌣ andeuten läßt. Eine solche Kette ist häufig zu einer „desmotropen" Umlagerung, einem vollständigen Wechsel zwischen den einfachen und doppelten Bindungen befähigt, der äußerlich in der Abwanderung eines Atoms oder des Säureanions von dem einen Ende zum anderen Ende der Kette zum Ausdruck kommt. Z. B. beim Pinazyanol:





Tatsächlich läßt sich bei den unsymmetrischen Vertretern dieser Farbstoffgruppe die Frage, an welchem Stickstoffatom der Säurerest hängt, nicht eindeutig beantworten*).

W. König[33]) vertritt (1926), auf älteren Arbeiten fußend, die Ansicht, daß in solchen „streptostatischen" Ketten der Unterschied zwischen einfachen und doppelten Bindungen überhaupt verschwindet und je zwei benachbarte Atome durch eine volle und eine Teilvalenz miteinander verbunden sind und abwechselnd elektropositiven und elektronegativen Charakter haben. Dadurch wird an jedem der beiden endständigen dreiwertigen Stickstoffatome eine neue negative und dementsprechend auch positive Teilvalenz entwickelt und das einwertige Anion der Säure wird durch die zwei positiven Teilvalenzen gemeinsam abgesättigt, etwa folgendermaßen:



Die Färbung steht mit der Länge dieser Kette im deutlichen Zusammenhang[13]). Die Absorptionsstreifen werden durch Hinzukommen eines Gliedes —CH=CH—**) um etwa 40 mμ nach Rot verschoben. Das Zyanin und Pinazyanol, die eine gleich lange Kette konjugierter Bindungen besitzen, absorbieren ungefähr im gleichen Spektralbereich. Genaue Messungen, die diese Regel annähernd bestätigen, sind von Mills und Odams[25]) ausgeführt worden. Sie werden bei der Besprechung der einzelnen Farbstoffe angeführt werden. Nach Moir[29]) hängt die Färbung hauptsächlich von der Entfernung zweier positiver Zentren (der Stickstoffatome) im Molekül ab. Außerhalb liegende inaktive Teile des Moleküls sind von geringem Einfluß. Derartige Gruppen verschieben die Absorptionsbänder nur um ½ bis 10% gegen Rot. Bei Verlängerung der Kette um eine Vinylengruppe bleibt wenigstens das Verhältnis zwischen den Wellenlängen der

*) Siehe darüber auch im Kapitel über Zyanine und Isozyanine.

**) Als „Vinylengruppe" bezeichnet.

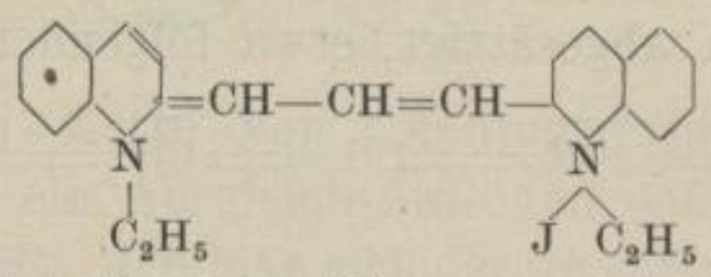
beiden entsprechenden Absorptionsstreifen praktisch konstant und beträgt 1,063.

Zu dieser Gruppe von Farbstoffen gehörten die ersten guten Rotsensibilisatoren; sie finden u. a. bei Aufnahmen im Nebel Verwendung. Ein Nachteil bei ihrer Verwendung ist die Lücke, die das Sensibilisierungsspektrum im Grün offen läßt. In letzter Zeit[51]) sind Pinazyanole dargestellt worden, die statt der Chinolinringe bloß Pyridinringe enthalten. Ihre Wirkung steht der der praktisch verwendeten Sensibilisatoren nach.

1. Pinazyanol (Sensitolred).

1,1′-Diäthyl-pinazyanol-jodid.

$C_{25}H_{25}N_2J$



Das im Handel befindliche Pinazyanol ist das Chlorid[7]). Der Farbstoff wurde 1905 von E. König (Col. Ind.)*) entdeckt und wird von den Höchster Farbwerken erzeugt. Auch das schon früher nach einem Patent der Agfa[38]) durch alkalische Oxydation von Chinaldinjodäthylat erzeugte Farbstoffgemisch enthält Pinazyanol, wie O. Fischer[7]) nachgewiesen hat, daneben aber nach W. König[17]) Pseudozyanine. In England kommt das Jodid als „Sensitolred" in den Handel. Eine andere Bezeichnung ist Erythrochrom[52])**).

Darstellung: Nach dem Höchster Patent Nr. 172 118[39]) wird der Farbstoff aus gleichen Gewichtsteilen Chinolinjodäthylat, Chinaldinjodäthylat und Formaldehyd in heißer alkalisch-alkoholischer Lösung dargestellt und aus Holzgeist umkristallisiert. Der Alkohol kann durch Pyridin, der Formaldehyd durch Substanzen, die leicht Formaldehyd bilden, ersetzt werden. Solche Substanzen sind Anhydroformaldehydanilin, Methylal, Äthylal usw. Nach einem Zusatzpatent[40]) kann man statt der Jodäthylate andere Salze des Chinolins und Chinaldins, wie die Additionsprodukte mit Diäthylsulfat oder toluolsulfosaurem Äthyl verwenden. Das Zusatzpatent Nr. 178 686[41]) arbeitet statt mit alkoholischen Alkalien mit wässerigem Alkalisulfit, das Zusatzpatent Nr. 189 942[42]) ersetzt den Formaldehyd durch eine wässerige Lösung von glyoxylsaurem Natrium und oxydiert die zunächst entstehende Leukoverbindung u. a. unter Durchleiten eines

*) S. auch Hewitt, 1928, S. 58; dagegen dieses Handb. I. 1, S. 671.
**) H. Calmels. Bl. Soc. Fr. Phot. (3) 13, 205.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Luftstromes, das Zusatzpatent Nr. 200 207[43]) schließlich ersetzt den Formaldehyd durch Chloroform, Bromoform, Jodoform oder ein Gemisch dieser Körper. Nach W. König[17]) kann hier auch Orthoameisensäureester Verwendung finden. Der Zusatz des Chinolinsalzes ist im Prinzip überflüssig[7]), aber auf die Ausbeute von günstigem Einfluß[10]). Nach O. Fischer[7]) bleiben bei dieser Arbeitsweise in der Mutterlauge immer ein Homologes des Äthylrot nebst anderen Farbstoffen gelöst.

Fr. M. Hamer[36]) empfiehlt folgende Methode: 5 g (2 Mol.) Chinaldinjodäthylat, 5,5 ccm (4 Mol.) Orthoameisensäureäthylester und 20 ccm Pyridin, das durch Stehenlassen über Bariumoxyd und nachfolgende Dekantation getrocknet worden ist, werden unter Rückfluß 3 Stunden gekocht. Darauf scheiden sich Kristalle aus (Ausbeute 78 %), nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Weingeist war die Ausbeute 70 %. Der Farbstoff wurde unter vermindertem Druck bei 100° bis 120° getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften[9]) [10]) [36]): Die Kristalle (Nadeln) zeigen prächtig grünen Metallglanz und sind stark pleochroitisch, indem sie je nach der Stellung des Nicols Licht von tiefblauer oder olivgrüner Farbe durchlassen. Sie schmelzen bei 286—287° (287—288°)[20]) unter Zersetzung, lösen sich in Äthyl-, Methylalkohol und Pyridin mit tiefblauer Farbe, in Wasser nur schwer und mit bedeutend rotstichigerer Farbe als in Alkohol. Durch Zusatz von Halogen- oder Zyansalzen wird der Farbstoff ausgeflockt, gegen andere Salze, Natriumborat oder -karbonat, sind die Lösungen beständiger[52]). Die wässerig-alkoholische Lösung wird durch Kohlensäure nicht entfärbt. Essigsäure bewirkt erst im großen Überschuß Entfärbung, selbst von verdünnten Mineralsäuren müssen erhebliche Mengen zugesetzt werden, um die Färbung aufzuheben.

Optisches Verhalten: Das Absorptionsspektrum in Alkohol zeigt ein primäres Maximum bei 607 mμ, ein sekundäres bei 562,5 mμ und ein tertiäres bei 519,2 mμ[27]). Seine sensibilisierende Wirkung ist nach Angerer[30]) so stark, daß bei seiner Verwendung die geringsten zurückbleibenden Spuren die Schale für photographische Entwicklung unbrauchbar machen.

Die anderen Salze des Pinazyanols, wie das leichter lösliche Nitrat, können durch doppelte Umsetzung des Jodids mit den entsprechenden Silbersalzen gewonnen werden[39]). Auf diese Weise hat O. Fischer[7]) das Bromid und das Chlorid hergestellt. Das Bromid kann auch aus dem direkt erhältlichen Toluolsulfonat durch Aussalzen mit Bromnatrium erhalten werden[10]).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zur Gewinnung des Chlorids werden nach Wise und Mitarbeitern[9]) 2,41 g des Jodids in 25 ccm kalter konz. Salzsäure gelöst, in eine Suspension von 2,2 g frisch gefällten Chlorsilbers und 25 ccm konz. Salzsäure eingegossen, einige Minuten geschüttelt und mit der 4—5 fachen Menge Wassers verdünnt. Die filtrierte Flüssigkeit wird mit Lauge alkalisch gemacht und der abgeschiedene blaue Niederschlag mit Wasser bis zur alkalischen Lakmusreaktion zentrifugiert, schließlich aus 80 proz. Alkohol umkristallisiert. Es bildet hellgrüne, flache Prismen, die Kristallalkohol (bzw. Kristallwasser) enthalten, der bei 110° verdampft.

Das Chlorid ist in Wasser ziemlich leicht mit violettroter Farbe, in Alkohol mit blauer Farbe löslich und färbt Wolle blau an. Aus der eingedampften wässerigen Lösung scheidet es sich als schleimig-kolloidale bronzeglänzende Masse ab und gibt erst bei vollständigem Entwässern grüne Kristalle. Aus Alkohol und Methylalkohol kristallisiert es sehr leicht in hellgrünen flachen Prismen und Nadeln, die Lösungen sind dichroitisch, Essigsäure entfärbt die blaue Lösung nur in starker Konzentration, Mineralsäure sofort, Ammoniak und Alkali stellen die Färbung wieder her. Nach Untersuchungen im Laboratorium der I.-G. Farbenindustrie (Agfa) verhält sich die Alkohollöslichkeit von Jodid : Bromid : Chlorid wie 1 : 3 : 7.

Das primäre Absorptionsmaximum liegt bei 602,5 mμ, das sekundäre bei 559 mμ, dazwischen liegt ein Absorptionsminimum von 574 mμ[7]). Bei einer späteren Messung[25]) (am Jodid?) in alkoholischer Lösung wurden drei Maxima bei 607, 562,5 und 519,2 mμ gefunden.

Das Pinazyanol verleiht sowohl Bromsilbergelatine- als Bromsilberkollodiumplatten eine sehr hohe Empfindlichkeit für Gelb, Orange und Rot. Die Pinazyanolplatten sind den Pinachromplatten vorzuziehen, wenn es sich um die Wiedergabe dunkelroter Nuancen handelt, für Grün sensibilisiert das Pinazyanol nicht. Seine Hauptanwendung findet es als Sensibilisator von Kollodiumemulsion für die Rotfilteraufnahmen*).

Spektrogramm, Absorptions- und Sensibilisierungskurve s.S. 237 u. 240; ferner[9]) [25]) [35]) [37]); Eder, Rez., Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, S. 95.

Abkömmlinge des Pinazyanols.

Das Pinazyanol mit Äthyl am Stickstoff, wie es oben beschrieben wurde, ist unter den einfachen Pinazyanolen der beste Sensibilisator. Methylgruppen an Stelle der Äthylgruppen verringern die Wirk-

*) Pinahandbuch, 10. erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre, S. 17.

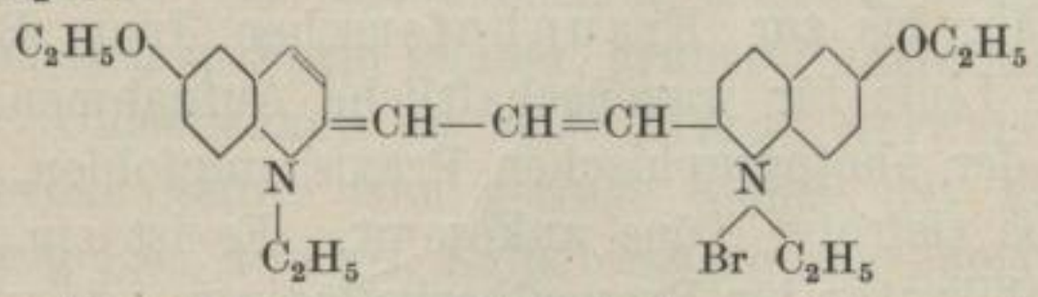
samkeit, höhere Alkyle wirken nicht wesentlich anders als die Äthyle. Einführung von Alkylen an anderen Stellen des Ringes scheint keinen Vorteil zu bieten. Im Gegenteil, die Brauchbarkeit wird im allgemeinen herabgesetzt. Methylgruppen in der Stellung 6,6′ *) sind günstig, doch schlägt diese Wirkung bei Einführung von Äthylgruppen in der gleichen Stellung in das Gegenteil um. Das 6,6′-Diacetamino-(Gruppe CH_3CONH-)pinazyanol und das 6,6′-Diamino-pinazyanol sind von verschiedener Seite [10] [18]), zuletzt von Fr. Hamer [50]) untersucht worden. Vor allem sind von Mills und Pope [10]) viele Pinazyanol-artige Karbozyanine beschrieben worden, die im folgenden aufgezählt sein sollen: 1,1′-Dimethylpinazyanoljodid und -chlorid; 1,1′-Diäthylpinazyanolbromid; 1,1′, 6,6′-Tetramethyl-; 1,1′-Diäthyl-6,6′-dimethyl-; 1,1′-Di-n-propyl-6,6′-dimethyl-; 1,1′-Di-n-butyl-6,6′-dimethyl-; 1,1′, 6,6′-Tetraäthyl-; 1,1′-Diäthyl-6,6′-dibrom-; 1,1′-Diäthyl-5,5′ (oder 7,7′) -dibrom-; 1,1′-Diäthyl-6,6′-diacetamino-; 1,1′-Diäthyl-6,6′-diamino-; 1,1′-Diäthyl-6,6′-dimethoxy-; 1,1′-Diäthyl-6,6′-diäthoxy-; 1,1′-Diäthyl-5,5′-diäthoxy-; 1,1′-Diäthyl-6, 7, 6′, 7′-di(methylendioxy)-; 1,1′-Diphenoxyäthylpinazyanoljodid.

Es liegt im Wesen der gebräuchlichen Darstellungsweise, daß unsymmetrische, also z. B. einseitig substituierte Abkömmliche des Pinazyanols wenig untersucht sind.

2. Pinachromblau.

6,6′-Diäthoxy-1,1′-diäthylpinazyanolbromid.

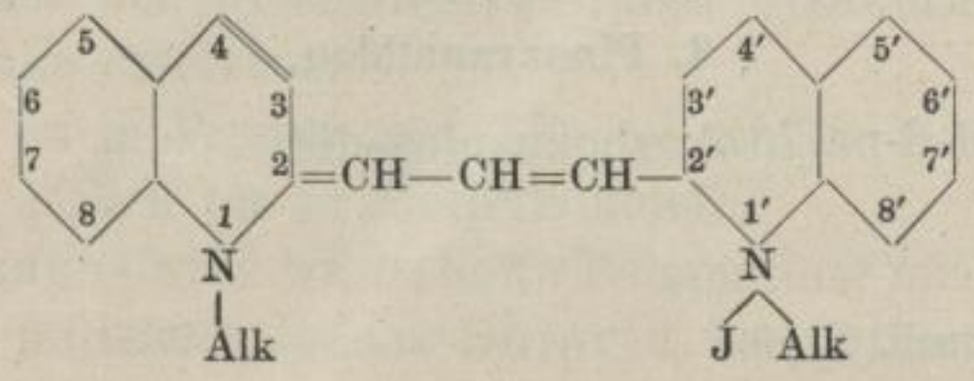
$C_{29}H_{33}O_2N_2Br$



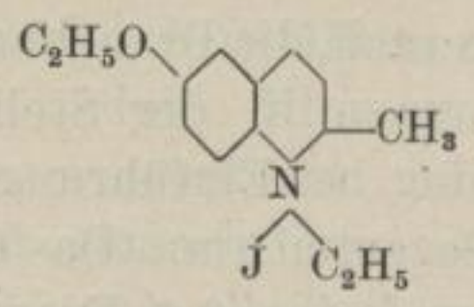
Die äthoxylierten Pinazyanole sind von Braunholtz [16]) näher untersucht worden. Er fand, daß die Gruppe OC_2H_5 in Stellung 6,6′ die Absorptionsbänder des Spektrums weiter gegen das Rot verschiebt als in der Stellung 5,5′ oder 7,7′.

---

*) Die Ringglieder werden im Pinazyanol folgendermaßen bezeichnet:



Zur Darstellung[15]) des dem Pinachromblau entsprechenden Jodids erhitzt man 11,5 g 6-Äthoxychinaldinjodäthylat,



10 g Chinolinjodäthylat und 2,65 g Formaldehyd in alkoholischer Lösung 15 Minuten lang mit einer Natriumhydroxydlösung, die durch Lösen von 0,92 g Natrium in rektifiziertem Alkohol erhalten worden ist. Das Chinolinsalz nimmt an der Kondensation nicht unmittelbar Teil, verbessert aber die Ausbeute. Die feste Masse, die sich beim Abkühlen ausscheidet, wird wiederholt mit geringen Mengen heißen Alkohols und dann mit wenig heißer Essigsäure ausgezogen, wodurch eine dunkelrote Verunreinigung entfernt wird. Der wenig lösliche Farbstoff wird durch Kristallisation aus Methylalkohol gereinigt und dabei in winzigen Nadeln mit olivgrünem Glanz erhalten. Schmp. 296° u. Zers.

Das Jodid wird mit Silbersulfat in das Sulfat übergeführt und dieses dann durch Bromkalium in das Bromid verwandelt.

Die beiden Absorptionsbänder des Jodids liegen bei 622 und 576 mμ [15].

Das Pinachromblau übertrifft das Pinazyanol erheblich in der Rotsensibilisierung. Seine Wirksamkeit reicht bis zur Linie a (Kaliumlinie a und die beiden Rubidiumlinien), während die des Pinazyanols ungefähr bis zur Fraunhoferschen Linie B reicht. Es wird in erster Linie für wissenschaftliche Aufnahmen und für besondere Fälle der photographischen Praxis empfohlen, wenn es auf die Wiedergabe tiefroter Töne ankommt. Es ist ein ganz hervorragender Sensibilisator für Bromsilberkollodium. A. v. Hübl fand, daß die Rotempfindlichkeit einer mit Pinachromblau sensibilisierten Emulsion sechsmal größer war als bei Verwendung von Pinazyanol*).

Spektrogramm und Sensibilisierungskurve s. S. 237 u. 240: ferner [10]) und Eder, Rez. Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, S. 95.

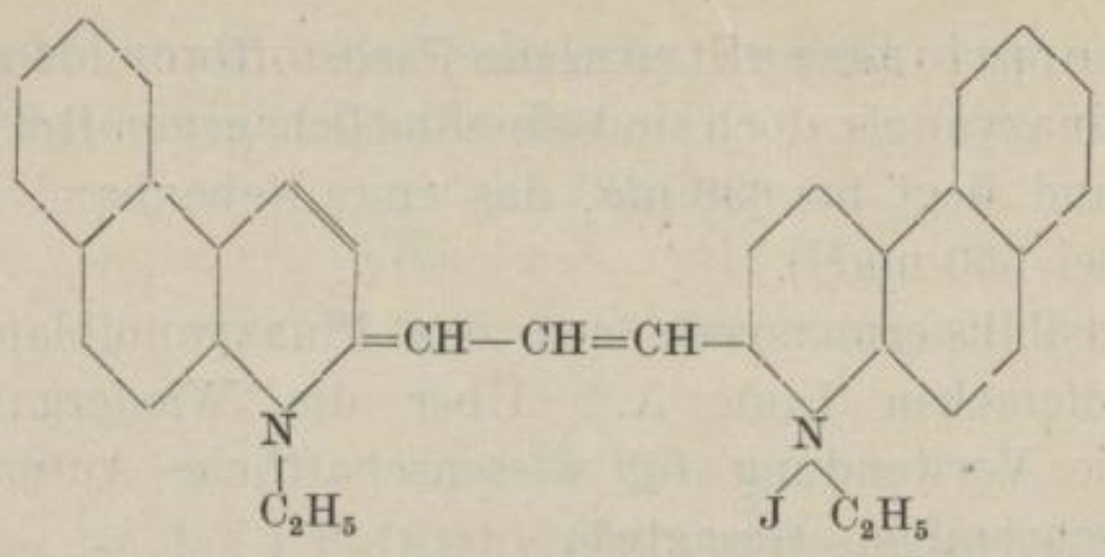
3. Pinazyanolblau.

1,1′-Diäthyl-β-naphtokarbozyaninjodid.

$C_{33}H_{29}N_2J$

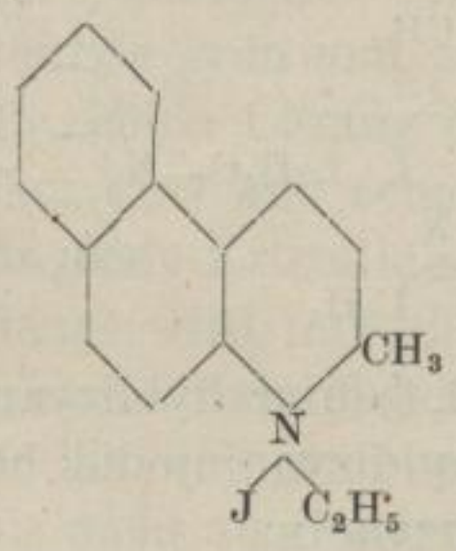
---

*) Pinahandbuch, S. 19 f.



Der Farbstoff wurde ursprünglich in Höchst erzeugt. Später wurde sein Nitrat von der Eastman-Kodak-Co.[45]) unter dem Namen Naphtozyanol auf den Markt gebracht.

Darstellung: Gutekunst[18]), auf den das amerikanische Patent zurückgeht, gibt folgende Vorschrift: Eine Lösung von 5 g β-Naphtochinaldinjodäthylat



und 5 g Chinolinjodäthylat in 500 ccm kochendem Äthylalkohol (95 proz.) wurden mit einer Lösung von 5 ccm Formaldehyd (40 proz.) und 66 ccm einer 10 proz. alkoholischen Kalilauge behandelt. Der Farbstoff schied sich in Form kleiner, grüner Nadeln aus, die in Anbetracht ihrer Unlöslichkeit in das Nitrat verwandelt wurden. Zu diesem Zwecke wurde eine geringe Menge des Farbstoffes in 75 ccm Eisessig gelöst, 10 proz. Salpetersäure (200 ccm) hinzugefügt, das Gemisch einige Zeit (½ Stunde) digeriert und dann von den ungelösten Kristallen abfiltriert. Die Lösung wurde sorgfältig mit 1 ccm 10 proz. Silbernitratlösung geschüttelt und das Silberjodid abfiltriert. Der Farbstoff wurde sofort mit Ammoniumhydroxyd niedergeschlagen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Der Patentschrift zufolge ist der Formaldehyd durch Jodoform und andere Trihalogenmethane ersetzbar.

Das Nitrat ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Äthylalkohol weniger löslich als in Methylalkohol.

Das Jodid kann durch wiederholte Behandlung mit einem großen Überschuß von Salzsäure in das Chlorid übergeführt werden.

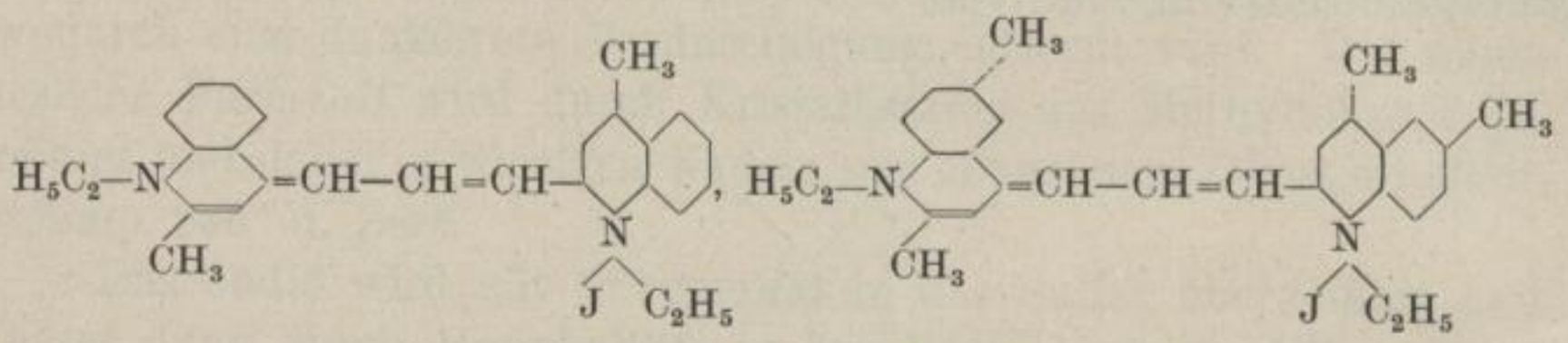
Das Absorptionsspektrum des Farbstoffbromids zeigt die drei Bänder des Pinazyanols, doch sind sie sämtlich gegen Rot verschoben. Das Hauptband liegt bei 638 mμ, das erste Nebenband bei 588 mμ, das zweite bei 550 mμ[27]).

Das Sensibilisierungsvermögen des Pinazyanolblau reicht bis zur Fraunhoferschen Linie A. Über die Wiedergabe tiefroter Töne und die Verwendung für wissenschaftliche Aufnahmen siehe das bei Pinachromblau Gesagte*).

Spektrogramm und Sensibilisierungskurve s. S. 238 und 241; ferner[18]) [35]); Eder, Rez., Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, S. 95.

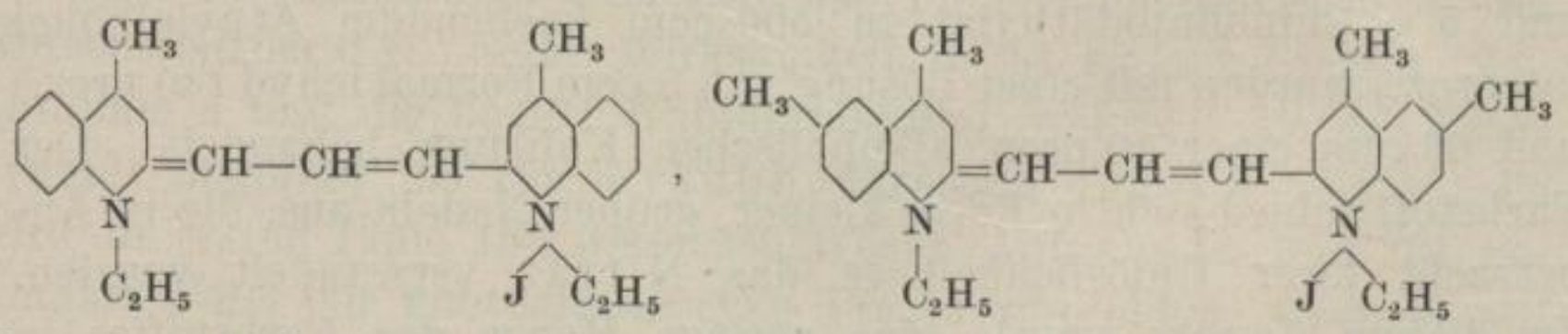
4. Dizyanin und Pseudodizyanin.

Das Dizyanin $C_{27}H_{29}N_2J$, bzw. $C_{29}H_{33}N_2J$



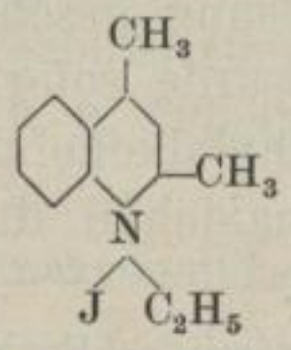
könnte als 1,1′-Diäthyl-2,4′-dimethyldizyaninjodid bzw. als 1,1′-Diäthyl-2,6,4′,6′-tetramethyldizyaninjodid bezeichnet werden.

Das isomere Pseudodizyanin



ist das 1,1′-Diäthyl-4,4′-dimethylpinazyanoljodid bzw. das 1,1′-diäthyl-4,6,4′,6′-tetramethylpinazyanoljodid.

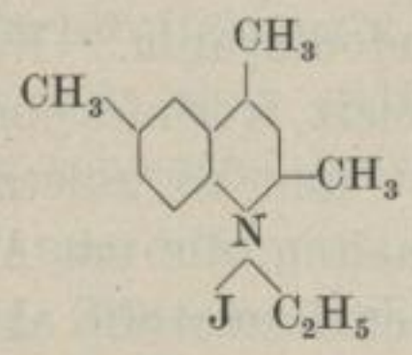
C. Beyer[2]) hat 1886 zum ersten Male Farbstoffbildung aus 2,4-Dimethylchinolinjodäthylat



beobachtet. Immer entsteht Dizyanin zugleich mit dem weniger wertvollen Pseudodizyanin, so daß es nach der Herstellung von diesem

*) Pinahandbuch, S. 19.

getrennt werden muß. Das technische Produkt wird aus dem Jodäthylat des 2,4,6-Trimethylchinolins



hergestellt; es ist das 1,1′-Diäthyl-2,6,4′,6′-tetramethyldizyaninjodid und enthält immer ein wenig von dem Pseudodizyanin, das E. König[48]) darin auf spektroskopischem Wege entdeckt hat.

Darstellung: Nach O. Fischer[7]) werden 32,7 g Trimethylchinolinjodäthylat in 200 g absolutem Alkohol heiß gelöst, dann mit 2,8 g Ätzkali in alkoholischer Lösung versetzt und einige Stunden unter Rückfluß zum Sieden gebracht. Die anfangs braune Lösung wird dabei zunächst schmutzig-grün und erst viel später etwas blau. Man leitet nun durch die heiße Lösung etwa ½ Stunde Luft hindurch, wodurch sie tiefblau wird und schon in der Hitze, reichlicher beim Abkühlen, grün glänzende Kristalle abscheidet, von denen man absaugt. Deren Mutterlauge wird nun abermals 3—4 Stunden zum Sieden erhitzt, dann wieder Luft durchgeleitet und dieses Verfahren mehrere Male wiederholt, bis sich auch nach mehrtägigem Stehen in der Kälte keine Kristalle mehr abscheiden. Diese wiegen zusammen nach Auswaschen mit kaltem Wasser 7—7,5 g. Setzt man von vornherein dem Ansatz 4—5 ccm 40 proz. Formaldehyd zu, so geht die Abscheidung der Kristalle (häufig unter starkem Stoßen der Flüssigkeit) etwas rascher vor sich, jedoch wird die Ausbeute dadurch nicht wesentlich gesteigert. Die Kristalle bestehen aus mindestens drei Farbstoffen, zwei blauen und einem rotvioletten. Zur Trennung werden die fein zerriebenen Kriställchen zunächst drei- bis viermal mit je 300 ccm Wasser ausgekocht. Man erhält dabei eine tiefviolette Brühe, aus welcher sich beim Erkalten Pseudodizyanin neben sehr wenig Dizyanin abscheidet. Die beiden im kalten Wasser fast unlöslichen Farbstoffe adsorbieren sich gegenseitig trotz verschiedener Löslichkeit sehr stark, so daß ihre Trennung in Form der Jodide sehr mühsam ist. Das Farbstoffgemenge wird zweimal mit größeren Mengen 90 proz. Alkohol umgekocht. Hierbei geht das meiste Pseudodizyaninjodid neben wenig Dizyaninjodid, das sich beim Erkalten des Alkohols meist wieder abscheidet, in Lösung. Durch Eindampfen der Mutterlauge gewinnt man das Pseudodizyaninjodid, das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Sprit rein wird. Das beim Aus-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

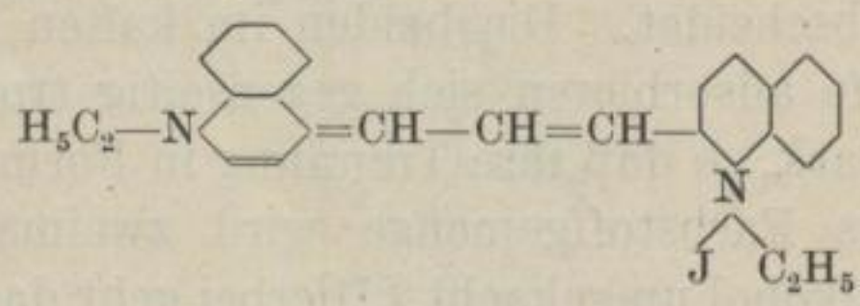
kochen mit Alkohol zurückbleibende, vereinigt mit dem aus der Spritlösung beim Erkalten abgeschiedene Dizyaninjodid ist aber noch nicht frei vom Pseudodizyanin. Es wird mehrere Male aus heißem Pyridin umkristallisiert, worin es ebenfalls viel schwerer löslich als das Pseudoprodukt ist und so zuletzt nahezu spektralrein in schönen grünen Nadeln erhalten, die mit Alkohol gewaschen werden.

Leichter sind die beiden Farbstoffe als Bromide zu trennen, die aus der Suspension des rohen Jodids in 50 proz. Alkohol durch Kochen mit Bromsilber gewonnen werden. Das zurückbleibende Jodsilber wird noch mehrere Male mit Alkohol ausgekocht. Der Alkohol läßt beim Einengen zuerst das Dizyaninbromid und nachher das Pseudodizyaninbromid ausfallen. Das Dizyaninbromid wird noch wiederholt aus Alkohol umkristallisiert.

Für die Darstellung des kohlenstoffärmeren Dizyanins aus 2,4-Dimethylchinolin besteht eine neuere Vorschrift von Mills und Odams[25]): Eine Lösung von 2,4-Dimethylchinolinäthyljodid (9,39 g) in 10 ccm Methylalkohol wird abkühlen gelassen, bis sich das Salz auszuscheiden beginnt. Eine Lösung von Natriummethylat, die aus 0,345 g Natrium und 30 ccm Methylalkohol bereitet ist, wird nach und nach zugefügt und das Gemisch der Luft ausgesetzt. Es wird tiefblau, und das Dizyanin kristallisiert aus. Es wird nach 36 Stunden abfiltriert und dreimal aus Methylalkohol umkristallisiert.

Eigenschaften: Das Dizyaninjodid aus 2,4-Dimethylchinolin[25]) bildet Kristalle, die, in großer Menge betrachtet, olivgrün sind und einen goldenen Schimmer zeigen. Sie verlieren bei 110° und 15 mm Druck ihren Gehalt an Kristallmethylalkohol und schmelzen bei 244—252°.

Das Spektrum zeigt ein primäres Absorptionsmaximum bei 655,5 mμ und ein sekundäres bei 603,5 mμ. Es stimmt gut mit dem Spektrum des einfacheren Homologen, des Farbstoffes aus Lepidinjodäthylat und Chinaldinjodäthylat



überein. Das Spektrum dieses Farbstoffes hat das primäre Maximum bei 675 mμ, das sekundäre bei 606,5 mμ und ein schwaches tertiäres bei 562,4 mμ. Es unterscheidet sich von dem des isomeren Pinazyanols durch größere Intensität und geringere Breite des primären Maximums,

geringere Intensität des sekundären Maximums und einem nur angedeuteten tertiären Maximum.

Das Bromid[7]) des Farbstoffes aus 2,4-Dimethylchinolin kristallisiert aus Alkohol in messinggelben, glänzenden Blättchen, die bei 656 mμ stark, bei 606 mμ schwach absorbieren.

Das entsprechende Pseudodizyaninjodid[7]) wird aus Alkohol in grünlich-bronzefarbenen Blättchen erhalten und zeigt als Pikrat den starken Absorptionsstreifen bei 666 mμ, den schwachen bei 559 mμ.

Das 2,4,6-Trimethylchinolin bildet ein Dizyanin[7]), dessen Jodid als schöne grüne Nadeln (aus Pyridin), dessen Bromid als schöne lichtgrüne Nadeln (aus Alkohol) beschrieben werden.

Das entsprechende Pseudodizyaninjodid[7]) wird aus Alkohol in schönen, mattgrün glänzenden Prismen erhalten, die in Methylalkohol, Äthylalkohol und Aceton mit rein blauer Farbe löslich sind. Die Absorptionsstreifen des Pikrates liegen bei 611 und 565 mμ.

Das Dizyanin ist von E. König und Philips[49]) entdeckt worden.

Es liefert mit Alkohol eine schmutzig blaue, mit Wasser eine schmutzig rote Lösung[5]). Der Farbenunterschied erklärt sich, ebenso wie beim Pinazyanol, durch ein verschieden starkes Hervortreten der zwei Absorptionsbanden.

Die Dizyanine (Dizyanin und das sogleich zu besprechende Dizyanin A), sind grünlichblaue Farbstoffe, die dem Bromsilber eine außerordentlich weit ins Rot reichende Empfindlichkeit verleihen. Die Sensibilisierung geht weiter ins Rot als bei den bis zu ihrer Auffindung bekannt gewesenen Sensibilisierungsfarbstoffen[19]) [28]). Deshalb sind diese Farbstoffe namentlich für wissenschaftliche Spektralaufnahmen und für alle Aufnahmen unentbehrlich, bei denen eine Empfindlichkeit für die am wenigsten brechbaren Strahlen des Spektrums erforderlich ist. Die Empfindlichkeit der mit Dizyanin präparierten Gelatinetrockenplatten ist allerdings nicht sehr groß[48]), so daß für die allgemeinen Zwecke der Dreifarbenphotographie das Pinachrom oder das Pinazyanol vorzuziehen sind. Im Grün sensibilisiert das Dizyanin nicht; die Platten können daher ohne Gefahr bei dunkelgrünem Licht von der Nuance der F-Linie verarbeitet werden*).

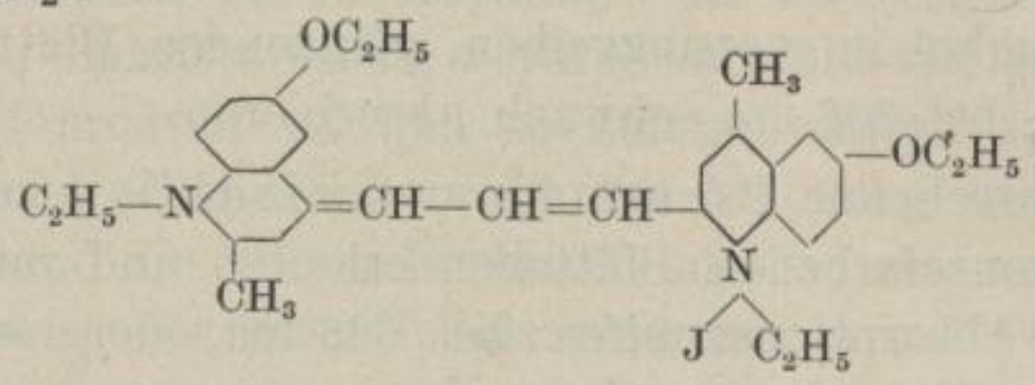
Absorptions- und Sensibilisierungskurve s. S. 238 u. 241, ferner[5]) und Eder, Rez., Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, S. 95.

*) Pinahandbuch, 10. Ausgabe, S. 21.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

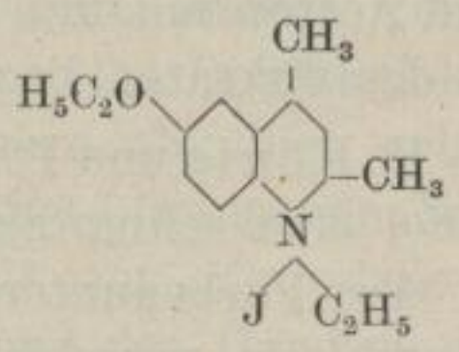
5. Dizyanin A.

1,1′-Diäthyl-2,4′-dimethyl-6,6′-diäthoxydizyaninjodid.
$C_{31}H_{37}O_2N_2J$



Dieser Farbstoff der Höchster Farbwerke soll sowohl im Punkte der Herstellung wie der Verwendung unter den Dizyaninen am meisten befriedigen[12]).

Darstellung: Mikeska, Haller und Adams[12]) gewinnen das Nitrat folgendermaßen: eine Lösung von 5,36 g 2,4-Dimethyl-6-äthoxychinolinjodäthylat



in 25 ccm absolutem Äthylalkohol wird langsam zu einer Lösung von 2,55 g Silbernitrat in 175 ccm heißem absoluten Äthylalkohol zugesetzt. Das abgeschiedene Jodsilber wird durch Filtration entfernt. Findet man, daß das Filtrat Silbernitrat enthält, so gibt man einen Überschuß der Äthyljodidlösung hinzu und wiederholt die Filtration. Die Lösung wird auf 60 ccm eingeengt, auf 10^0 abgekühlt und Luft durchstreichen gelassen, während eine Lösung von Natriumäthylat, hergestellt durch Lösen von 0,1725 g metallischen Natriums in 15 ccm absolutem Äthylalkohol, langsam zugesetzt wird. Die Behandlung mit Luft wird 16 Stunden fortgesetzt, das abgeschiedene Natriumnitrat abgesaugt und die Lösung in einem Vakuumexsikkator 24 Stunden stehen gelassen. Die grasgrünen Kristalle, die sich ausscheiden, werden auf einem Filter gesammelt und mit eiskaltem Äthylalkohol, dann mit Äthylalkohol-Äther und schließlich mit Äther allein gewaschen. Die Ausbeute ist ungefähr 0,15 g.

Zur Darstellung des Jodids wurde eine Lösung von Natriummethylat durch Lösen von 0,345 g metallischen Natriums in 30 cm^3 absoluten Methylalkohols hergestellt. Dieses Natriummethylat wurde langsam zu einer Lösung von 10,72 g 2,4-Dimethyl-6-äthoxychinolinjodäthylat in 100 ccm Methylalkohol hinzugefügt, das Gemisch auf

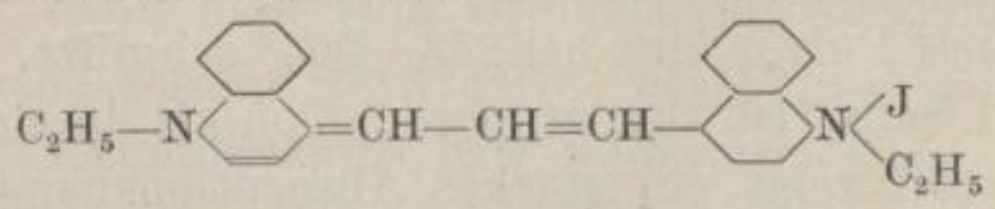
10^0 abgekühlt und fortwährend geschüttelt. Die Lösung läßt man dann bei Zimmertemperatur in einem offenen Erlenmeyer-Kolben 60 Stunden stehen. Die grünen Kristalle, die sich abscheiden, werden auf einem Filter gesammelt und mit eiskaltem Methylalkohol, dann mit einer Methylalkohol-Äthermischung und schließlich mit Äther allein gewaschen. Die Ausbeute ist etwa 0,25 g. Nach einem amerikanischen Patent von Palkin[23]) [46]) wird das 2,4-Dimethyl-6-äthoxychinaldinnitrat oder -jodid in einer alkoholischen Natriumsulfidlösung bei Gegenwart von Chloroform in den Farbstoff übergeführt. Auch andere Dizyanine sollen sich auf diese Weise sofort in genügender Reinheit gewinnen lassen.

Eigenschaften: Das Dizyanin A löst sich in Wasser mit schmutzigroter, in Alkohol mit schmutzigblauer Farbe und absorbiert in Alkohol bei 600 und 560 mμ (Colour Index). Doch bemerkt eine mit Zitaten*) belegte Stelle des Pinahandbuches (S. 21), daß seine Absorption noch etwas weiter ins Rot reicht als beim Dizyanin. Der Farbstoff ist, wie übrigens auch Dizyanin, recht unbeständig und soll an einem dunklen Platz aufbewahrt werden[35]).

Spektrogramm, Absorptions- und Sensibilisierungskurve s.[35]) [37]), ferner Eder, Rez., Tab. u. Arbeitsvorschr. 1927, S. 95.

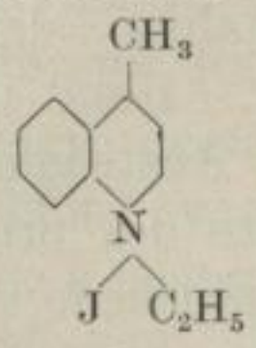
6. Kryptozyanin und Neozyanin.

Das Krytozyanin $C_{25}H_{25}N_2J$



ist dem Pinazyanol und dem Grundkörper der Dizyanine isomer.

Seine Darstellung schildern Adams und Haller[13]). Eine Lösung von 5,98 g Lepidinjodäthylat



(0,02 Mol.) in 100 ccm 95 proz. Alkohol wird unter Rückflußkühlung in einem 300 ccm-Rundkolben zum Sieden erhitzt. Nachdem alle Luft im Kolben durch Alkoholdämpfe verdrängt ist, wird eine frisch

*) Eders Jahrb. 19, S. 189; J. M. Eder, Über farbenempfindliche Platten zur Spektrumphotographie im Infrarot, Rot, Gelb und Grün, Sitz.-Ber. d. Kais. Akad. d. Wiss. in Wien, Mathem. naturw. Kl., Abt. IIa, Bd. 124, 3. u. 4. Heft.

dargestellte Mischung von 20 ccm 0·5n Natriumäthylat (0,01 Mol.) in 1 ccm einer 40 proz. Formaldehydlösung langsam durch den Kühler zugesetzt. Das Zufügen des Alkali-Formaldehydgemisches soll ungefähr 20 Minuten beanspruchen. Das Kochen wird noch 10 Minuten fortgeführt, nachdem die gesamte Formaldehyd-Alkalimischung zugesetzt worden ist, der Kolben noch heiß verschlossen und langsam abkühlen gelassen. Es scheidet sich eine schleimige Masse aus, die abgesaugt und mit eiskaltem 80 proz. Äthylalkohol, dann mit Alkohol-Äther und schließlich mit Äther allein gewaschen wird. Die Ausbeute ist etwa 0,43 g, die Mutterlauge liefert beim Stehen eine weitere Ausscheidung des Farbstoffes.

Mees und Gutekunst[18]) haben den Farbstoff durch weiteres Umkristallisieren aus Chloroform in kleinen, bronzefarbenen Kristallen gewonnen.

Scheibe, May und Fischer[24]) empfehlen statt des Formaldehyds die Verwendung von Orthoameisensäureester in Gegenwart von Essigsäureanhydrid.

Eigenschaften: Der ganz reine Körper, den Mills und Braunholtz[21]) auf anderem Wege erhielten, kristallisiert aus Methylalkohol in verschiedenen Formen. Er bildet bald glitzernde, goldene Blättchen, bald messingfarbene Schuppen, bald schöne, pleochroitische Prismen mit goldenem und grünem Glanz. Diese letzte Form verliert bei 100° und 12 mm Druck den Kristallmethylalkohol und verwandelt sich in ein grünes Pulver, das bei 253—254° schmilzt. Die Farbe der alkoholischen Lösung ist von grünerem Ton als die des Pinazyanols.

Der Farbstoff zeigt ein starkes Absorptionsband bei 711,5 mμ und ein schwächeres bei 655 mμ[25]).

In der Reihe Pinazyanol-Dizyanin-Kryptozyanin zeigt sich somit eine fortschreitende Verschiebung der Absorptionsstreifen gegen Rot entsprechend einer Zunahme der gegenseitigen Entfernung der beiden Chinolinstickstoffe. Hand in Hand damit zeigt sich in der gleichen Reihenfolge ein Ansteigen der Intensität, verbunden mit einer Abnahme der Breite des primären Maximums und eine ähnliche, aber stärker ausgesprochene Abnahme der Intensität des langwelligeren sekundären Maximums; ein tertiäres Maximum, das noch weiter im langwelligen Spektralbereich liegt, ist bei Pinazyanol ausgesprochen, beim Dizyanin schwächer und beim Kryptozyanin kaum erkennbar[25]).

Einführung von Methylgruppen in den Benzolkern verringerte in einem Falle die sensibilisierende Wirkung des Kryptozyanins[13]).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bei der Darstellung des Kryptozyanins, gleichgültig, ob sie unter Verwendung von Formaldehyd oder Orthoameisensäureester erfolgt, entsteht als Nebenprodukt das „Neozyanin“[34])[36]) der Eastman-Kodak-Fabrik, das als starker Sensibilisator im Tiefrot und Infrarot wirkt.

In einer vor einigen Jahren erschienenen Arbeit[50]) hat sich Fr. Hamer mit den Eigenschaften der Neozyanine sowie mit den Darstellungsbedingungen für die Kryptozyanine und Neozyanine eingehend befaßt.

Über die Darstellung der Jodide machte sie folgende Angaben: 5 g Lepidinjodäthylat (2 Mol.), 20 ccm trockenes Pyridin und 5,5 g Orthoameisensäureäthylester (4 Mol.) werden zusammen 3 Stunden gekocht, wobei sich Kristalle absetzen. Diese werden nach dem Erkalten abfiltriert (0,89 g, 21 % Ausbeute) und aus 1000 ccm Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an Neozyanin beträgt 0,72 g oder 17 %. Die Pyridin-Mutterlauge enthält das Kryptozyanin. Um es zu isolieren, wird sie in kochendes Wasser gegossen, abgekühlt und filtriert. Die erhaltene Abscheidung (2,23 g, 56 % Ausbeute) wird aus 150 ccm Alkohol umkristallisiert und in einer Ausbeute von 42 % (1,67 g) erhalten. Sie wird im Vakuum bei 100—120° getrocknet.

Die Ausbeute an Neozyanin wird weiter verbessert, wenn man statt vom Jodäthylat des Lepidins vom Äthyl-o-toluolsulfonat, und besonders, wenn man vom Bromäthylat ausgeht.

Das englische Patent 292 374[47])*) beschäftigt sich anscheinend ebenfalls mit der Kryptozyanin-, bzw. Neozyanin-Kondensation, zu der es statt des Orthoameisensäure-esters Jodoform in Anwendung bringt.

Sämtliche dargestellten Neozyanine unterscheiden sich von den entsprechenden Kryptozyaninen durch höheren Schmelz- und Zersetzungspunkt und durch geringere Löslichkeit. Die Sensibilisierungsbänder liegen um annähernd 100 mμ weiter im Rot[50]).

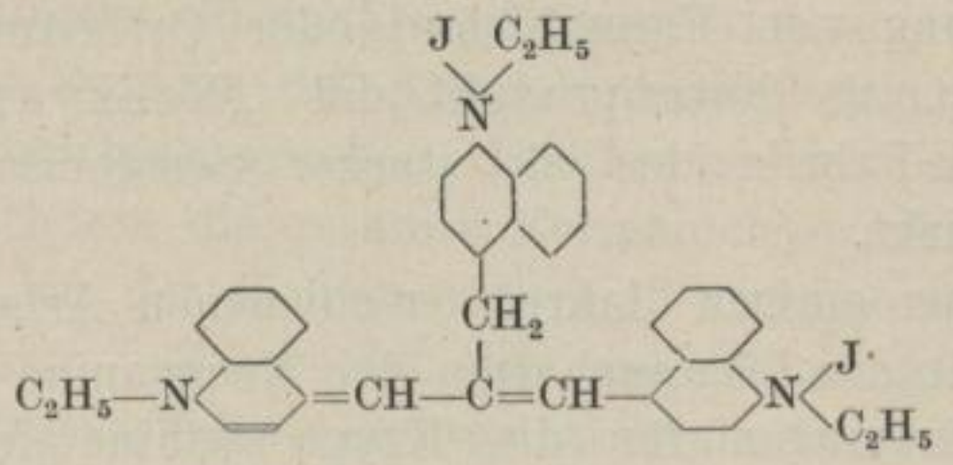
Das Neozyanin-Jodäthylat, dessen Darstellung wir oben anführten, bildet zum Unterschied vom Kryptozyanin nur winzige Kristalle, die einen kupferartigen Glanz zeigen, und wird auch in Form eines mattgrünen Pulvers erhalten. Es schmilzt bei ca. 284° unter Zersetzung und ist in Alkohol nur sehr wenig löslich.

---

*) Identisch mit dem Am. Pat. 1 804 674 vom 2, Februar 1926. Nach diesem sollen neben Kryptozyaninfarbstoffen Nebenprodukte entstehen, welche kräftig zwischen 780—900 mμ sensibilisieren und selbst bis 1100 mμ eine für gewisse Zwecke noch brauchbare sensibilisierende Wirkung besitzen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Hamer hält folgende Konstitutionsformel für wahrscheinlich:



Das von der I.-G. Farbenindustrie in den Handel gebrachte Rubrozyanin entspricht in Konstitution und Verhalten dem Kryptozyanin. Das Allozyanin derselben Herkunft ist wohl als mit dem Neozyanin identisch zu betrachten[53]).

Spektrogramm, Absorptions- und Sensibilisierungskurven von Rubrozyanin und Allozyanin s. S. 238 u. 241, ferner [18]) [25]) [35]) [37]).

Literatur.

1. S. Hoogewerff und W. A. van Dorp, Rec. 2, 317 (1883); 3, 337 (1884).
2. C. Beyer, J. pr. 33, 406 (1886).
3. B.....s, Öst. Chem. Ztg. 8, 178; Phot. Korr. 1905, 135; C. 1905, I, 1564.
4. G. Book, B. 38, 3804 (1905).
5. A. v. Hübl, Eders Jb. 19, 183 (1905).
6. C. E. K. Mees und S. H. Wratten, Phot. J. 48, 25 (1908).
7. O. Fischer, J. pr. 98, 204 (1918).
8. O. Fischer und G. Scheibe, J. pr. 100, 86 (1920).
9. L. E. Wise, E. Q. Adams, J. K. Stewart und C. H. Lund, J. Ind. Eng. Chem. 11, 460; C. 1920, I, 754.
10. W. H. Mills und W. J. Pope, Phot. J. 60, 253 (1920).
11. W. H. Mills und Fr. M. Hamer, Soc. 117, 1550 (1920).
12. L. A. Mikeska, H. L. Haller und E. Q. Adams, Am. Soc. 42, 2392 (1920).
13. E. Q. Adams und H. L. Haller, Am. Soc. 42, 2661 (1920).
14. H. Barbier, Bl. (4) 27, 427 (1920).
15. W. Pope, Bl. Soc. Chim. Belg. 30, 169; C. 1921, IV, 1050.
16. W. Th. K. Braunholtz, Soc. 121, 169 (1922).
17. W. König, B. 55, 3293 (1922).
18. C. E. K. Mees und G. Gutekunst, Brit. J. Phot. 69, 474 (1922); J. Ind. Eng. Chem. 14, 1060; C. 1923, I, 444.
19. F. M. Walters und R. Davis, J. Frankl. Inst. 193, 103; C. 1922, II, 1007.
20. Fr. M. Hamer, Soc. 123, 246, 2333 (1923).
21. W. H. Mills und W. Th. K. Braunholtz, Soc. 123, 2804 (1923).
22. O. Fischer und E. Rosenhauer, Z. ang. Ch. 36, 330 (1923).
23. S. Palkin, J. ind. Eng. Chem. 15, 379; C. 1923, III, 853.
24. G. Scheibe, Fr. May und H. Fischer, B. 57, 1330 (1924).
25. W. H. Mills und R. C. Odams, Soc. 125, 1913 (1924).
26. Fr. M. Hamer, Soc. 127, 211 (1925).
27. W. H. Mills und R. Raper, Soc. 127, 2466 (1925).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

28. V. P. Lubovich und E. M. Pearon, Proc. Trans. 16, III, 195; C. 1924, I, 1744.
29. J. Moir, Soc. 127, 2338 (1925).
30. E. v. Angerer, Phys. Zeitschr. 26, 864 (1925).
31. C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth und R. Gulbransen, Proc. Roy. Soc. London, B. 96, 293; C. 1924, II, 1229.
32. E. Rosenhauer, B. 59, 2356 (1926).
33. W. König, J. pr. 112, 1 (1926).
34. M. L. Dundon, A. L. Schoen und R. M. Briggs, J. Opt. Soc. Am. 12, 397; C. 1926, II, 318.
35. M. L. Dundon, Brit. J. Phot. 73, 748 (1926).
36. Fr. M. Hamer, Soc. 1927, 2796.
37. O. Bloch und Fr. Hamer, Phot. J. 68, 21 (1928).

Patente.

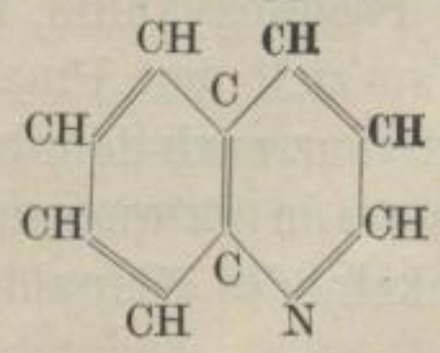
38. D. R. P. 155 541 v. 1903, Agfa; Frdl. VII, 329.
39. D. R. P. 172 118 v. 1905, Höchst; Frdl. VIII, 534.
40. D. R. P. 175 034 v. 1906, Zus. zu 172 118, Frdl. VIII, 535.
41. D. R. P. 178 688 v. 1906, Zus. zu 172 118; Frdl. VIII, 536.
42. D. R. P. 189 942 v. 1906, Zus. zu 172 118; Frdl. IX, 280.
43. D. R. P. 200 207 v. 1907, Zus. zu 172 118; Frdl. IX, 281.
44. D. R. P. 410 487 v. 1922, W. König.
45. U. S. A. P. 1 568 667 v. 1921, Kodak.
46. U. S. A. P. 1 437 674 v. 1922, S. Palkin.
47. E. P. 292 374 v. 1927, Eastman Kodak Comp. U. S. A. P. 1 804 674 v. 2. 2. 1926.

ferner:

48. E. König, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, II. Aufl., Halle 1921.
49. Lüppo-Cramer, Chem. Ind. 1924, 1194.
50. Fr. M. Hamer, Soc. 1928, 1472.
51. E. Rosenhauer und Fr. Barlet, B. 62, 2724 (1929).
52. B. H. Carroll und D. Hubbard, Bureau of Standards, J. of Research 1930, 693.
53. W. Dieterle, Phot. Korr. 66, 309 (1930).

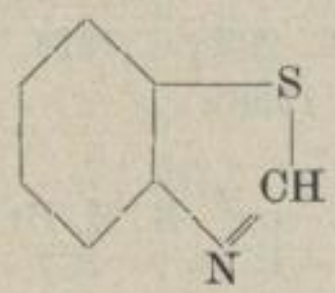
V. Thio-, Indo- und Oxozyanine.

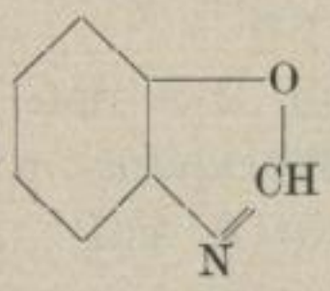
Die in diesem Abschnitt zu besprechenden Farbstoffe stehen in engster Beziehung zu den Chinolinfarbstoffen, unterscheiden sich aber von ihnen in der Natur des Ringgebildes. An Stelle des Chinolins

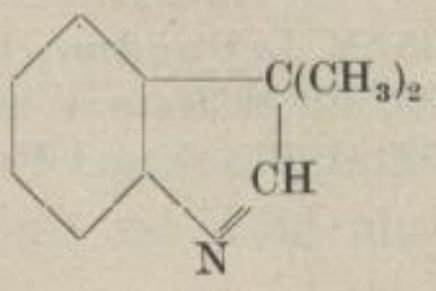


liegen ihnen Ringsysteme zugrunde, die man von ihm dadurch ableiten kann, daß man die im Druck hervorgehobene Gruppe $-CH=CH-$, die Vinylengruppe, durch andere zweiwertige Atome

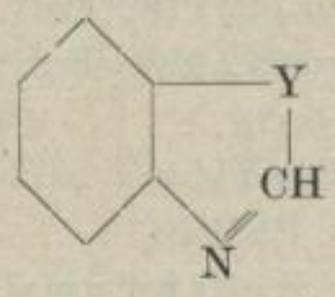
oder Atomgruppen ersetzt denkt. Als solche kommen praktisch Schwefel, Sauerstoff und die Gruppe $-C(CH_3)_2-$ in Betracht. Durch ihre Einführung verwandelt sich das Chinolin in das Benzthiazol,



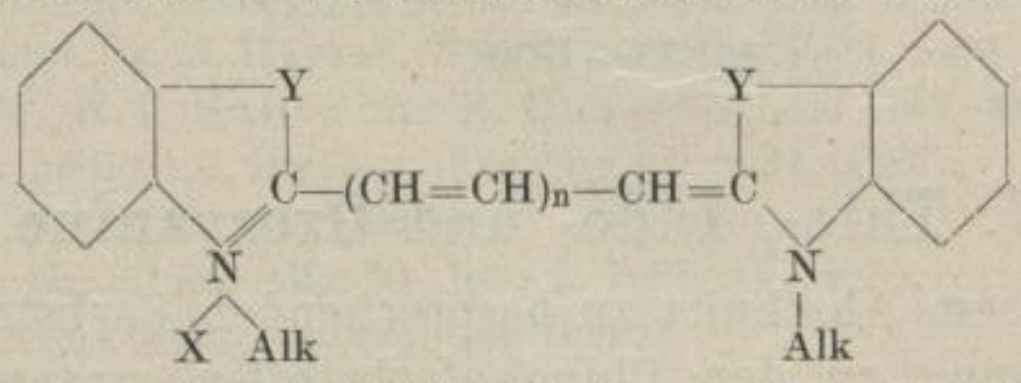
Benzoxazol 

und 3,3′-Dimethylindol 

Für das Zustandekommen der sensibilisierenden Wirkung ist also, wie besonders W. König[6]) [9]) [10]) dargetan hat, bei den Zyanin-artigen Farbstoffen nicht gerade das Ringsystem des Chinolins von Nöten, sondern es genügt allgemein die Ringbindung

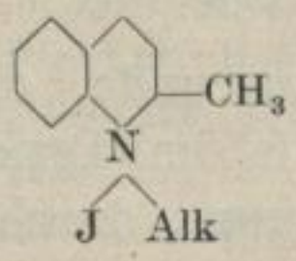


in der Y außer durch die Vinylengruppe durch die oben erwähnten Glieder vertreten sein kann. In diesen Fällen kommt das dem Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom einzig als Verknüpfungsstelle dieser Ringe im Farbstoffmolekül in Frage. Die neuen Farbstoffe lassen sich durch die zusammenfassende Formel

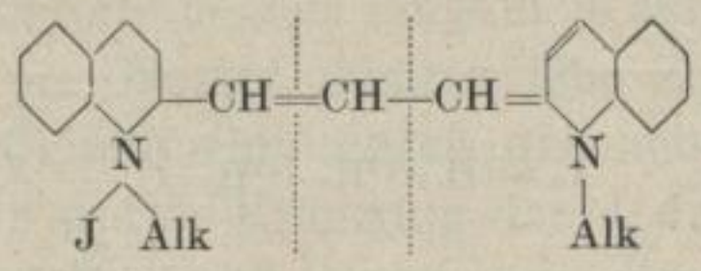


darstellen, worin n eine beliebige kleine Zahl bedeutet, und gehören bei n = 0 der Gruppe der Pseudozyanine, für n = 1 der Gruppe der Karbozyanine, und zwar speziell den Pinazyanolen an.

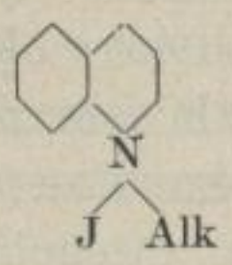
Die Darstellung erfolgt ganz nach dem bei den Chinolinfarbstoffen angegebenen Schema. Es sei in Erinnerung gebracht, daß sich das Pinazyanol aus zwei Molekeln des Chinaldinjodalkylats



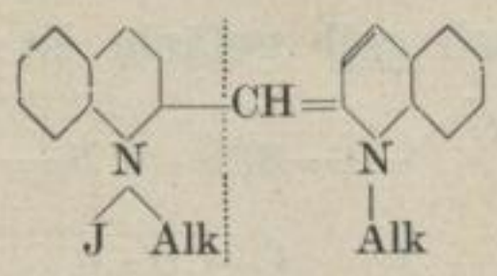
und einem Körper, der das mittelständige Kohlenstoffatom liefert, z. B. Formaldehyd oder Orthoameisensäureester, nach dem Schema:



aufbauen läßt. Die Pseudozyanine entstehen aus je einem Molekel Chinolin-jodalkylat

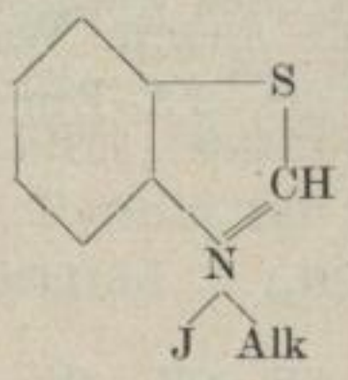


und Chinaldin-jodalkylat:

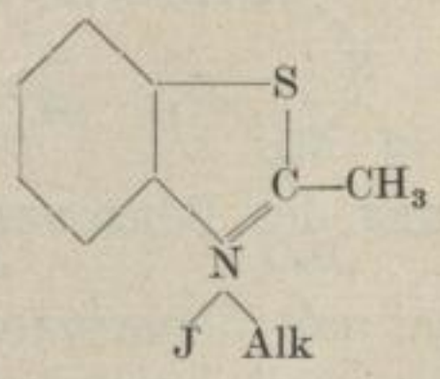


wenn die Stelle 4 im Chinolinkern*), die die normale Angriffsstelle wäre, durch Substitution geschützt ist. Oder sie werden aus den Jodalkylaten des Chinaldins und 2-Jodchinaldins hergestellt.

Nun erhielt A. W. Hofmann[1]) im Jahre 1887 einen neuen Farbstoff aus den Jodalkylaten des Benzthiazols



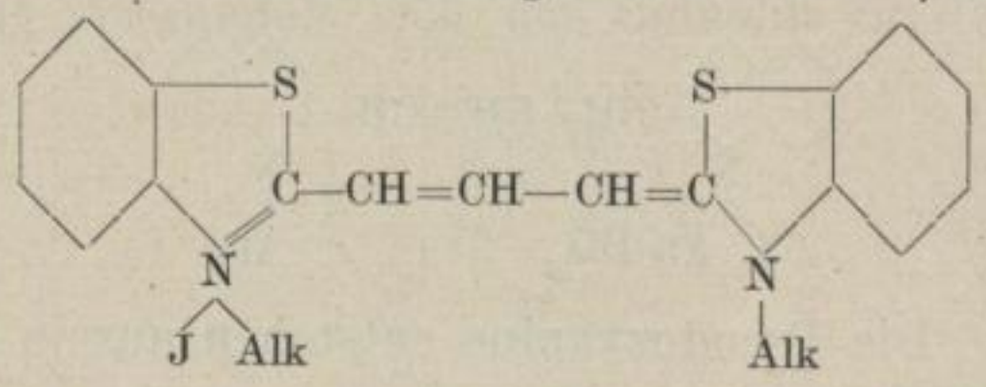
und des 2-Methylbenzthiazols



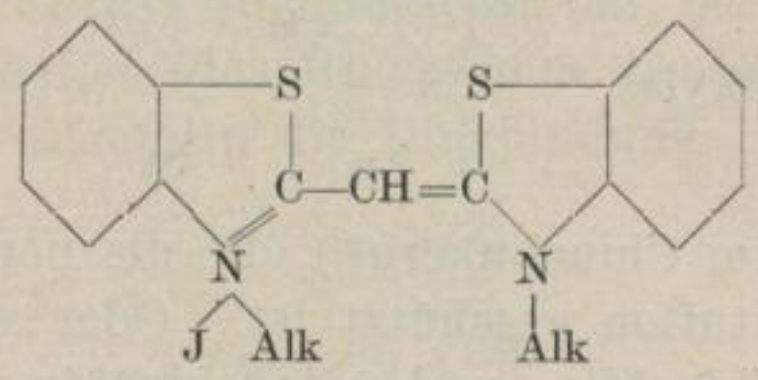
unter dem Einfluß von Alkalien. Es schien auf der Hand zu liegen, daß hier ein Pseudozyanin-artiger Körper entstanden war[2]). Mills[4]) konnte aber nachweisen, daß bei dieser Reaktion zwei Farbstoffe nebeneinander entstehen. Der bereits von Hofmann beschriebene rote Körper gehört nicht den Pseudozyaninen, sondern den

*) Über die Bezeichnung s. S. 11 Anm.

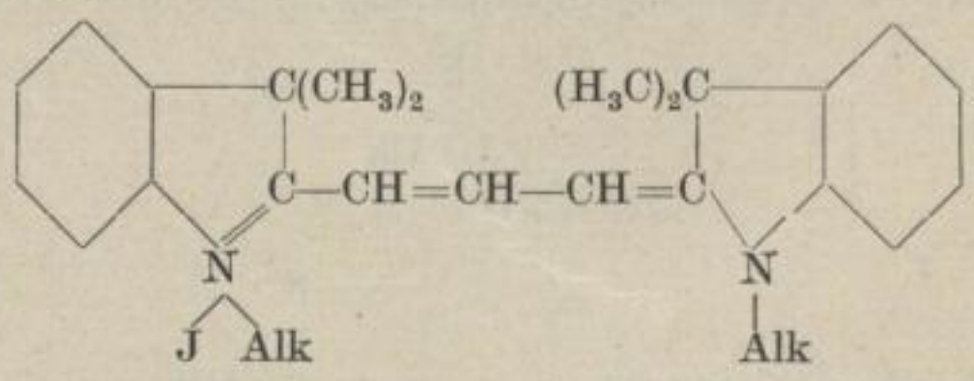
Karbozyaninen an, er ist ein Karbothiozyanin (besser Thiokarbozyanin). Seine Struktur ist neuerdings von Hamer[14]) erhärtet worden:



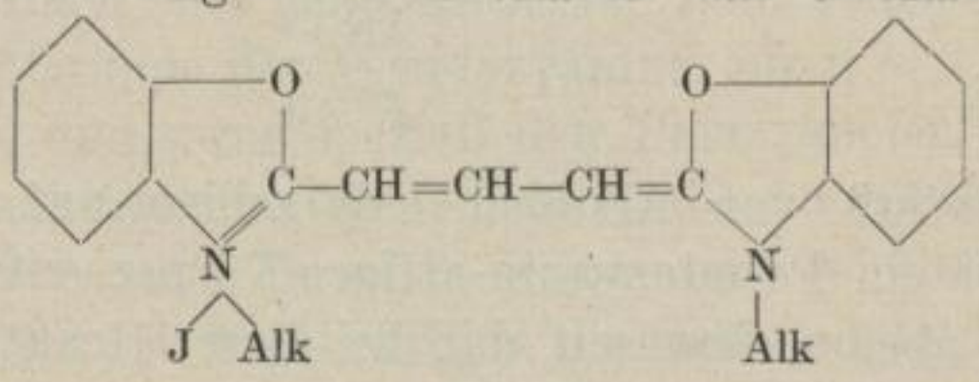
An seinem Aufbau beteiligt sich bloß das 2-Methylbenzthiazol, während das Benzthiazol durch seine Zersetzung das mittelständige Kohlenstoffatom liefert. Neben diesem Körper entsteht aber unter Beteiligung des Benzthiazols tatsächlich ein pseudozyaninartiges Thiozyanin, das jedoch gelb gefärbt ist:



Die Synthese des Thiokarbozyanins kann auch in vollkommener Analogie zur Pinazyanolsynthese über das 2-Methyl-benzthiazoljodalkylat und dem Orthoameisensäureester erfolgen. W. König und W. Meier[10]) haben auf diesem Wege außer dem Thiokarbozyanin unter Verwendung des 3,3′-Dimethylindols ein Indokarbozyanin der Formel



und unter Verwendung des Benzoxazols das Oxokarbozyanin

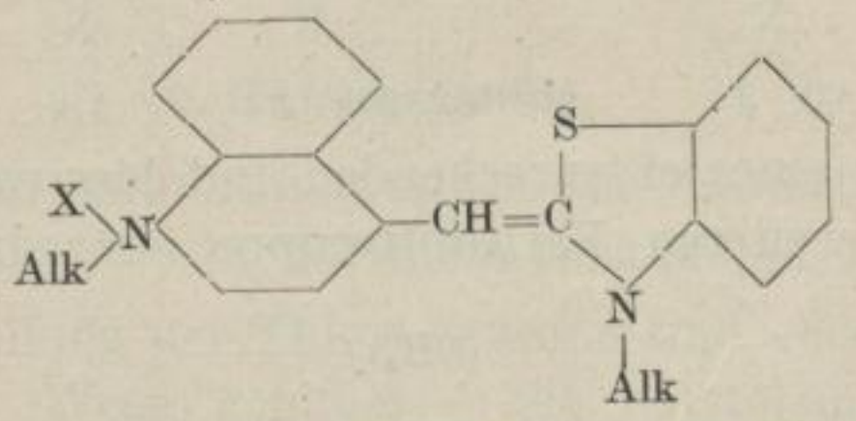


dargestellt. Sie verwendeten dabei Essigsäureanhydrid als Lösungsmittel. Hamer[11]) führte statt dessen ganz allgemein das Pyridin ein, das bereits von Mills[4]) mit Vorteil verwendet worden war.

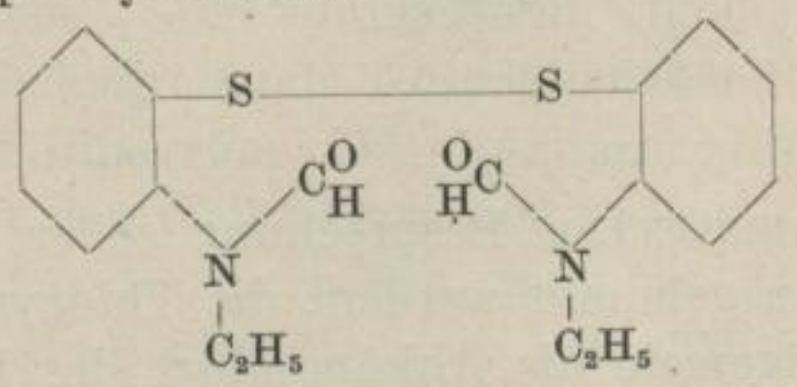
Ähnlich wie bei der Synthese Zyanin-artiger Farbstoffe aus Chinal-

din dürften auch hier Methylenbasen als Zwischenprodukte auftreten, wie sie in der Benzthiazolreihe verhältnismäßig leicht darstellbar[20]), in der Indolreihe seit langem bekannt sind.

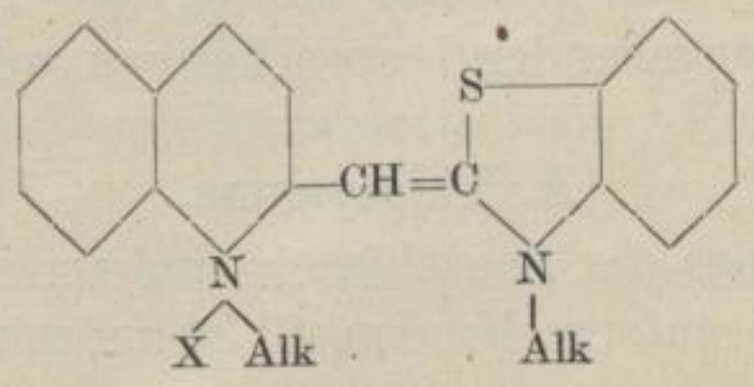
Zu einer anderen Gruppe gehören jene Zyanin-artigen Körper, in denen nur ein Chinolinring durch das neue Ringgebilde ersetzt erscheint. So waren durch Kreuzung der Jodalkylate des Chinolins mit denen der schwefelhaltigen Ringsysteme gemischte Farbstoffe der Zyaninreihe erhalten worden. Schon A. W. Hofmann[1]) hatte die Bildung eines derartigen Körpers beobachtet. In Kristallen wurde ein solcher erst von Braunholtz und Mills[5]) aus den Jodalkylaten des Chinolins und des 2-Methylbenzthiazols erhalten. Er hat die Formel



und wurde wegen seiner Strukturähnlichkeit mit den Isozyaninen als Thioisozyanin bezeichnet. Mills hat in Zusammenarbeit mit Braunholtz[7]) und Odams[8]) zur Herstellung des eigentlichen sowie der gemischten Thiozyanine eine interessante Reaktion herangezogen, bei der der Ringschluß erst im Augenblick der Farbstoffkondensation vollzogen wird: Körper mit reaktiver Methylgruppe, 2-Methylthiazole oder Lepidine, sämtlich in Form der Alkyjodide oder -nitrate, setzen sich in Pyridin mit Di-o-formyläthyl- (oder auch -methyl-) aminodiphenyl-disulfid

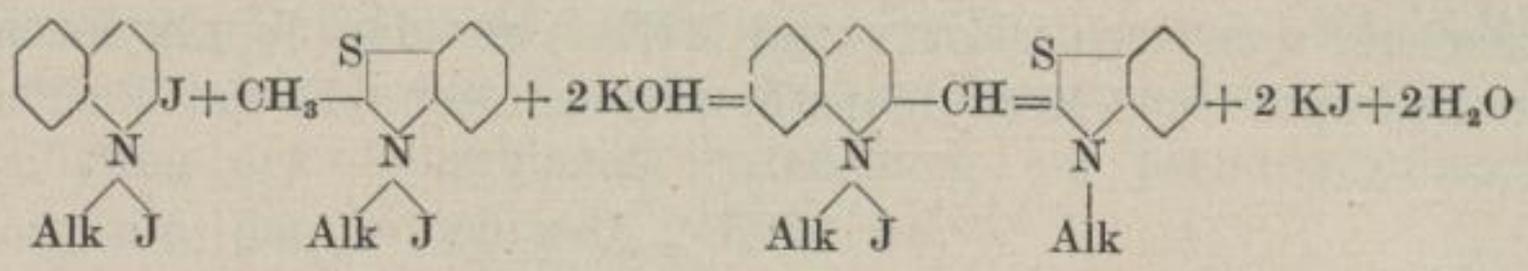


zu Thiozyaninen bzw. Thioisozyaninen um. Bei Verwendung von Chinaldin entsteht ein Angehöriger einer neuen Farbstoffgruppe, der Thiopseudozyanine.

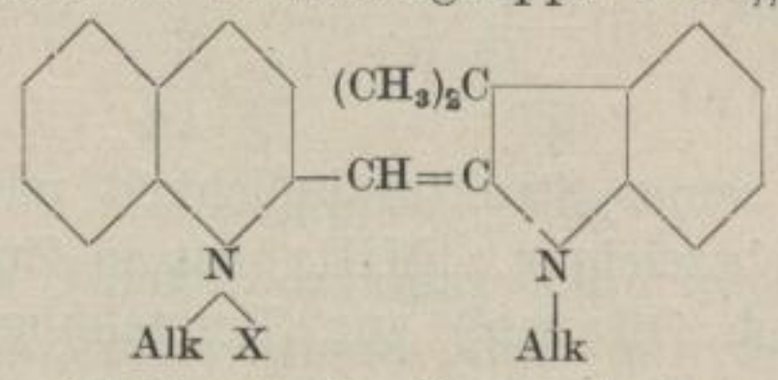


Die Reaktion, die genau durchgearbeitet ist, ist stets mit der Bildung von Karbozyaninen verbunden. Im besonderen entsteht bei Verwendung von 2-Methylbenzthiazol-jodmethylat neben den Thiozyaninen aus zwei Molekülen des Methylbenzthiazol-jodmethylates ein Thiokarbozyanin, wobei das mittelständige Kohlenstoffatom aus einer Zersetzung des Disulfides hervorgeht.

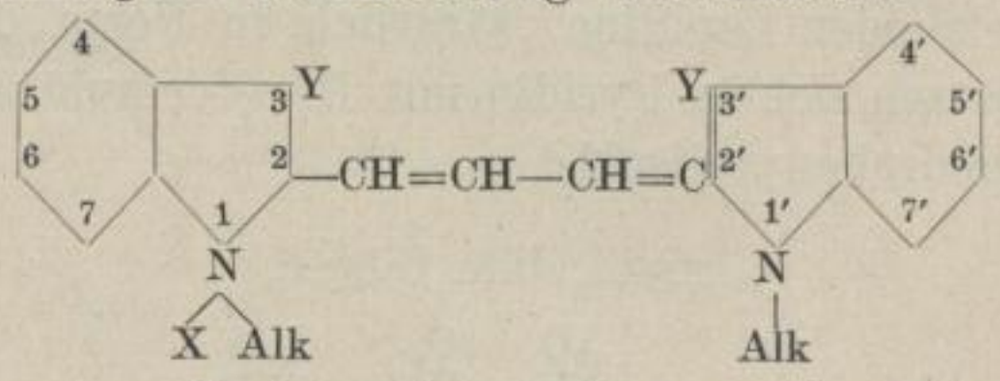
Die Thiopseudozyanine stellte Hamer[13]) gleich den Pseudozyaninen (s. S. 35f.) aus den Alkylsalzen des 2-Methylthiazols und des 2-Jodchinolins her.



Bei Verwendung eines entsprechenden Indolderivates erhielt sie als Vertreter einer weiteren Farbstoffgruppe ein „Indopseudozyanin“



Unter den verschiedenen in Verwendung gebrachten Bezeichnungsweisen für die Ringglieder wollen wir die folgende von W. König[6])[9]) vorgeschlagene Numerierung beibehalten:



Bei der systematischen Besprechung sollen die Farbstoffe in drei große Gruppen gebracht werden: die Thiozyanine im weitesten Sinne, das sind allgemein die Abkömmlinge des Benzthiazols, dann entsprechend die Oxozyanine und die Indozyanine. Die Selenozyanine[22])[24]), bei denen das mit Y bezeichnete Ringglied Selen ist, besitzen wenigstens derzeit eine zu geringe Bedeutung, um in diesem Abschnitt eingehender besprochen zu werden.

A. Thiozyanine.

Die Abkömmlinge des Benzthiazols sind im allgemeinen weniger tief gefärbt als die entsprechenden Chinolinderivate[4])[10])[20]). Über

die Darstellung der zur Synthese benötigten 2-Methylbenzthiazole s. besonders [20]) [21]).

1. Eigentliche Thiozyanine.

Das 1,1′-Diäthylthiozyaninjodid kann entweder aus Benzthiazol-jodäthylat und 2-Methylbenzthiazol-jodäthylat[4]) oder aus Di-o-formyläthylaminodiphenyl-disulfid und 2-Methylbenzthiazol-jodmethylat[7]) kondensiert werden. Beide Reaktionen, die in Pyridin verlaufen, geben Thiokarbozyanin als Nebenprodukt, welches ein nachträgliches Reinigungsverfahren notwendig macht.

Der Farbstoff bildet leuchtend gelbe, prismatische Nadeln, die in Alkohol einen stärkeren Absorptionsstreifen mit einem Maximum von 423 mμ und einen schwächeren mit einem Maximum von 400 mμ zeigen. Es ist für Chlorsilberemulsionen, die selber bloß violettempfindlich sind, ein kräftiger Sensibilisator für Blau.

2. Thioisozyanine.

Die Verbindung mit Amylgruppen am Stickstoff hat bereits A. W. Hofmann 1887[1]) [4]) in unreinem Zustand in Händen gehabt.

Für die Darstellung der Thioisozyanine sind ebenso wie bei den Thiozyaninen zwei Wege gangbar. Sie entstehen entweder aus Di-o-formylalkylaminodiphenyldisulfid und Lepidinalkylsalzen in Pyridin[7]) [8]) oder aus Chinolin-jodalkylat und 2-Methylthiazol-jodalkylat unter dem Einfluß von Natriumalkoholat[5]).

Es wurden noch zahlreiche substituierte Thioisozyanine dargestellt[5]) [7]), auch das 4-Phenyl-2-methylthiazol[19]) (über die Bezeichnung s. S. 90 Anm.) wurde zur Farbstoffsynthese verwendet.

Man erhält leuchtend rote Verbindungen[5]), die außerordentlich gut aus Alkohol kristallisieren. Die wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren entfärbt. Die orangeroten alkoholischen Lösungen zeigen zwei übereinandergreifende Absorptionsbänder von ungleicher Stärke im Grün und Blaugrün. Das Maximum des kräftigeren liegt in der Nachbarschaft der Wellenlänge 500—510 mμ, das des weniger starken um etwa 12—15 mμ näher zum Violett. In ihrem allgemeinen Eindruck sind die Spektren der Thioisozyanine denen der Isozyanine sehr ähnlich, doch liegen die Banden der ersteren dem blauen Ende des Spektrums näher. Der Unterschied der Wellenlänge beträgt roh 50 mμ.

Die Thioisozyanine sind kräftige Sensibilisatoren für Grün und verleihen der Bromsilbergelatineplatte eine Empfindlichkeit bis ungefähr 580 mμ.

Spektrogramm, Sensibilisierungs- und Absorptionskurve eines Thioisozyanins s. S. 236 u. 239, ferner [12]).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

3. Thiopseudozyanine.

Die Thiopseudozyanine werden durch Wechselwirkung von Alkylsalzen des Chinaldins mit Di-o-formylalkylaminodiphenyl-disulfid in Pyridin und Trennung von gleichzeitig entstandenen Pinazyanolen erhalten[7] [8]). Außerdem[13]) können sie aus 2-Jodchinolinjodalkylat und 2-Methylbenzthiazol-jodalkylat mit Ätzkali in absolutem Alkohol gewonnen werden.

Der Körper mit Äthylgruppen am Stickstoff wurde aus Alkohol in scharlachfarbigen Nadeln[13]), aus Methylalkohol in orangebraunen Nadeln mit einem schwachen blauen Schimmer erhalten. Die wässerige Lösung wird durch Mineralsäuren entfärbt. Das Absorptionsspektrum zeigt zwei übereinandergreifende Banden, eine intensivere bei 493 mμ und eine zweite bei 461 mμ. Er hat ausgesprochene sensibilisierende Eigenschaften, sein Spektrogramm erinnert an das des Erythrosin. Er sensibilisiert Bromsilber bei mäßiger Exposition etwa bis 550 mμ, mit einem wohldefinierten Maximum bei 528 mμ[7]).

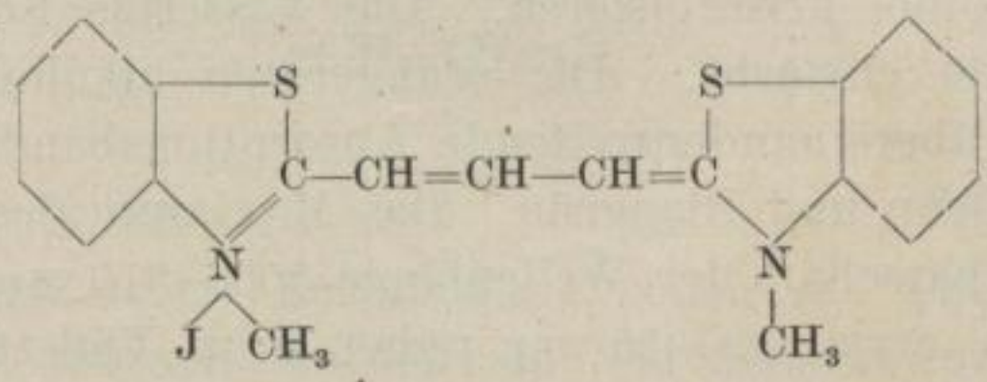
Über Thiopseudozyanine, die sich von α- oder β-Naphtothiazol anleiten, berichtet Hamer[23]). Durch Ersatz eines Benzolringes durch den Naphthalinring erfährt die Absorption des Farbstoffes eine Verschiebung um 15 mμ gegen das rote Ende des Spektrums. Es sind Sensibilisatoren für Blaugrün.

4. Thiokarbozyanine.

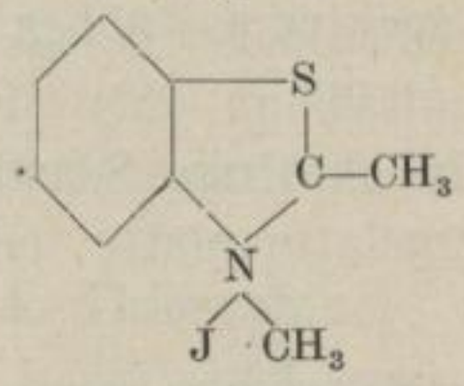
Thiazolpurpur (nach König und Meier[10]) *).

1,1′-Dimethylthiokarbozyaninjodid.

$C_{19}H_{17}N_2S_2J$



Darstellung: Nach Hamer[11]) läßt sich der Körper am vorteilhaftesten auf folgende Weise gewinnen: 4 g Methylbenzthiazoljodmethylat,



*) s. S. 215.

40 ccm Pyridin und 4,6 ccm Orthoameisensäureäthylester werden eine Stunde lang gekocht. Das Thiokarbozyanin wird aus verdünntem Weingeist umkristallisiert, wodurch die 95 proz. Ausbeute des Rohproduktes auf 74% an reinem Material heruntergedrückt wird.

Es sei noch daran erinnert, daß die Synthese der Thiozyanine im engeren Sinne immer auch zur Bildung von Karbozyaninen führt.

Chemische und physikalische Eigenschaften: Der Farbstoff schmilzt bei 280° unter Zersetzung[11]). König und Meyer[10]) erhielten ihn aus verd. Alkohol in braunroten, glänzenden Nadeln.

Das Bromid[10]) gibt aus Chloroform feine bronze-glänzende Nädelchen, aus Essigsäureanhydrid größere stahlblau schimmernde Nadeln vom Schmelzpunkt 248°. Es ist im heißen Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich. In Chloroform und Pyridin, die den Farbstoff ebenfalls leicht aufnehmen, ist die Lösungsfarbe wesentlich blaustichiger, dabei tritt in diesen Solventien, besonders stark beim Abkühlen, eine ausgeprägte blutrote Fluoreszenz in Erscheinung. Gegen Säure ist der Farbstoff ziemlich resistent. Erst ein großer Überschuß ruft Entfärbung hervor; Essigsäure hellt kaum auf. Beim Verdünnen der farblosen salzsauren Lösung kehrt der rote Farbton zum großen Teile zurück, gegen Alkalien ist eine Thiazolpurpurlösung nicht so unempfindlich wie die des entsprechenden Chinolinfarbstoffs, des 1,1′-Dimethyl-pinazyanolbromids. Bei längerem Kochen mit Natronlauge verblaßt das Rot der alkoholischen Lösung und geht unter Zerstörung des Farbstoffes in Gelb über.

Optisches Verhalten des Bromids: Die Absorptionsmaxima liegen (in Alkohol) bei 558 und 526 mμ[10]).

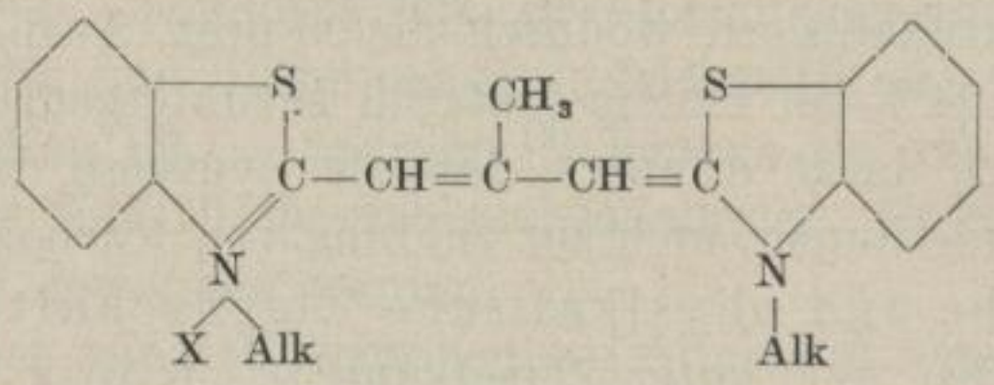
Das 1,1′-Diäthylthiokarbozyaninjodid ist als Sensibilisator[4]) befunden worden. Der 1,1′-Diamylkörper ist der älteste Vertreter der nicht vom Chinolin derivierenden zyanin-artigen Farbstoffe[1]) [4]). Die Di-allylverbindung wird als ausgezeichneter Sensibilisator erwähnt[11]).

W. König[20]) hat den Einfluß von verschiedenen Substituenten auf die Farbe untersucht. Die Verwendung von 2-Methyl-α- oder -β-Naphtothiazol zur Synthese führt zu Thiokarbozyaninen mit zwei Naphthalinkernen, die ebenfalls sensibilisieren. Der Absorptionsbereich verschiebt sich gegenüber den Benzthiazolabkömmlingen um 35—40 mμ gegen das Rot, entsprechend der Verschiebung von 15 mμ bei Einführung nur eines Naphthalinringes in der Reihe der Thiopseudozyanine[23]) (s. S. 74).

Interessante Körper erhielt Hamer bei Verwendung von Ortho-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

essigsäure-äthylester statt Ameisensäure-äthylester. Sie enthalten eine Methylgruppe am mittelständigen Kohlenstoffatom:



und sensibilisieren im Grün bis Hellrot des Spektrums[14]).

Absorptions- und Sensibilisierungskurve des Thiazolpurpurs s. S. 237 u. 240, des 1,1′-Diäthylthiokarbozyaninjodid s. Bloch und Hamer[12]).

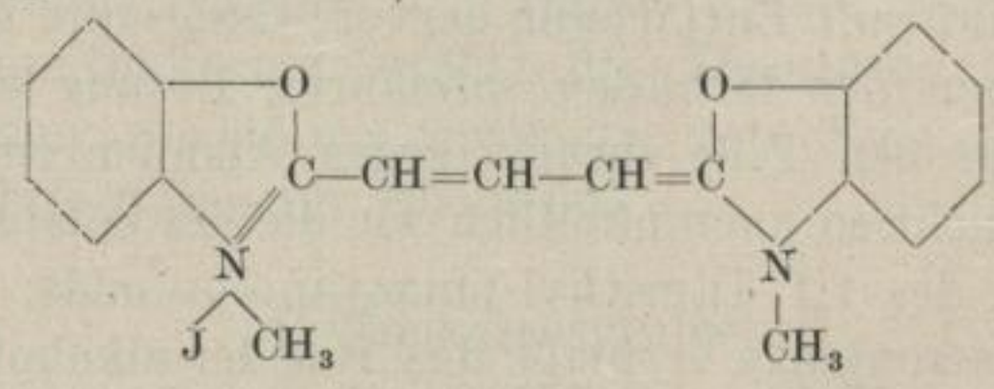
B. Oxozyanine.

Oxokarbozyanine.

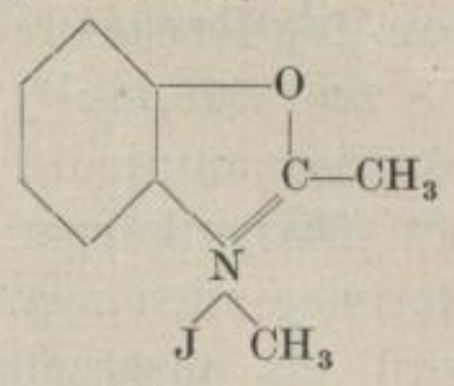
Oxazolgelb (nach König und Meier[10]).

1,1′-Dimethyloxokarbozyaninjodid.

$C_{19}H_{17}O_2N_2J$



Darstellung[11]): 2 g 2-Methyl-Benzoxazol-jodmethylat, 3 ccm



Orthoameisensäureäthylester und 20 ccm Pyridin werden 1 Stunde lang gekocht. Der Farbstoff wird aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Ausbeute an Rohprodukt 57 %, an reiner Substanz 40 %.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Farbstoff schmilzt bei 275—277° unter Zersetzung[11]). König und Meier[10]) erhielten ihn aus Chloroform oder Essigsäureanhydrid in Form von scharlachroten Nadeln vom Schmelzpunkt 259°. Er ist recht gut löslich im warmen Wasser, doch erleidet er dabei partielle Zersetzung. In Alkohol ist er leicht löslich, desgleichen in warmem Chloroform, sowie heißem Nitrobenzol und Essigsäureanhydrid. Alle Lösungen

sind rein gelb gefärbt und zeigen mehr oder weniger starke gelbgrüne Fluoreszenz. Besonders deutlich tritt diese an einer abgekühlten Essigsäureanhydridlösung hervor. Gegen Säure ist das Oxazolgelb noch etwas widerstandsfähiger als Thiazolpurpur, durch Alkalien wird eine wässerige Lösung ganz entfärbt, wobei der Farbstoff zerstört wird. Es färbt Baumwolle auf Katanolbeize rötlich gelb.

Optisches Verhalten: In alkoholischer Lösung zeigen sich noch bei sehr geringer Konzentration zwei scharfe Bänder, ein stärkeres bei 485 mμ und ein schwächeres bei 456 mμ[10]) [nach Hamer[11]) bei 460 mμ]. Er ist ein Sensibilisator.

Absorptions- und Sensibilisierungskurve des 1,1′-Diäthyloxokarbozyaninjodide s. Bloch und Hamer[12]).

C. Indozyanine.

1. Indopseudozyanine.

Die Darstellung[13]) erfolgt durch Einwirkung von Ätzkali auf eine absolut alkoholische Lösung von Chinolin-jodalkylat und 2,3,3-Trimethylindolenin-jodalkylat.

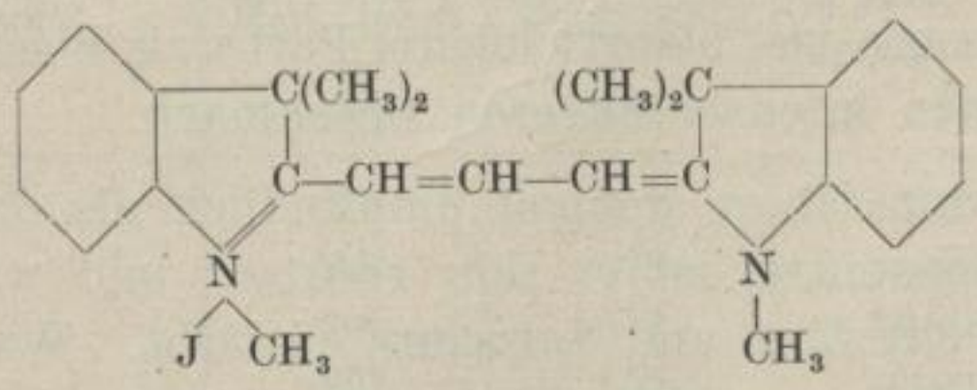
Der Farbstoff mit Methylgruppen am Stickstoff wurde in ziegelroten, glänzenden Kristallen erhalten. Er ist, gleich dem entsprechenden Äthylkörper, ein schwacher Sensibilisator.

2. Indokarbozyanine.

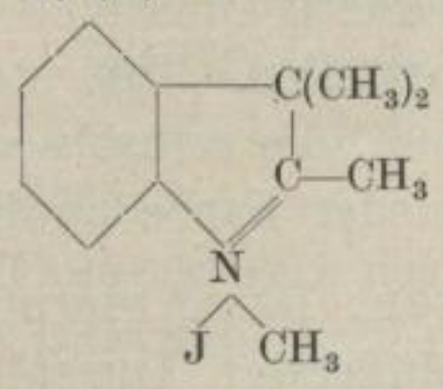
Indoleninrot (nach König)[3]).

1,3,3,1′,3′,3′-Hexamethyl-indokarbozyaninjodid.

$C_{25}H_{29}N_2J$



Darstellung[9]): 4 g 1,2,3,3-Tetramethyl-indoleniniumjodid



werden mit 40 g Essigsäureanhydrid und 1,8 g Orthoameisensäureäthylester am Rückflußkühler erhitzt. Das Reaktionsgemisch nimmt bald eine intensive klare Rotfärbung an und die Kondensation ist nach etwa ½ stündigem Erhitzen beendet. Man destilliert etwa die Hälfte

des angewendeten Essigsäureanhydrids samt dem gebildeten Jodäthyl und Äthylazetat (am besten bei vermindertem Druck) ab und gibt den eben noch warmen Rückstand in ¾ l kochenden Wassers. Die klare, rote, essigsaure Lösung des Farbstoffes wird auf etwa 150 ccm eingedampft und langsam erkalten gelassen. Das Farbstoffjodid kristallisiert dabei in großen, stahlblau schimmernden Nadeln aus, die bereits analysenrein sind. Aus dem Filtrat lassen sich durch Eindampfen unter Zusatz von etwas Jodnatrium weitere Mengen gewinnen. Die Ausbeute beträgt etwa 65 %. Verwendung von Pyridin[12]) statt Essigsäureanhydrid verbessert sie nicht[11]). Dagegen wird durch Ersatz des Orthoameisensäureesters durch ameisensaures Natrium[16]) die Arbeitsweise vereinfacht. 7,2 Gewichtsteile des Tetramethylindoleniniumjodids werden in diesem Falle mit 6,8 Gewichtsteilen trockenen ameisensauren Natriums und 15 Gewichtsteilen Essigsäureanhydrid gemischt und unter Rühren einige Zeit auf 70—80° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der Farbstoff direkt mit heißem Wasser abgeschieden.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Der Körper kristallisiert aus Weingeist bei langsamem Verdunsten in prachtvollen, goldglänzenden Nadeln[9]). Schmelzpunkt 229°*) (unter Zers.). Er ist mit roter Farbe und schwach grüngelber Fluoreszenz leicht löslich in Wasser, in Äthylalkohol (hierin noch leichter als in Wasser)[15]) und in Methylalkohol. Auch Aceton und Chloroform lösen ziemlich leicht, und zwar mit viel blaustichigerer Farbe als Wasser. Der Farbstoff besitzt einen intensiv bitteren Geschmack.

Gegen Säuren ist er weniger empfindlich als das Pinazyanol. Gegen Reduktionsmittel ist er sehr resistent und wird erst durch langes Kochen mit Zinn und Salzsäure entfärbt. Wasserstoffsuperoxyd wirkt ebenfalls nur langsam zerstörend. Aus dem Jodid lassen sich Salze anderer Säuren durch Umsetzen mit deren Natriumsalzen, wie NaCl, NaBr usw., darstellen. Mit starker Lauge entsteht die gelblich gefärbte Pseudobase, die selbst noch eine recht starke Base ist und beim Filtrieren wieder Farbe annimmt[9]).

Optisches Verhalten: Das Absorptionsspektrum[9]) ist durch einen schmalen Bezirk äußerster Durchlässigkeit beiderseits der Wellenlänge 385 mμ, durch ein schwaches Absorptionsband bei 512 mμ und ein starkes bei 546 mμ [nach Hamer[11]) bei 548 mμ] ausgezeichnet.

---

*) Nach Hamer 228° [11]).

Die Andeutung eines dritten Bandes findet sich bei 483 mμ. Sowohl das Indoleninrot wie das 1,1′-Diäthyl-3,3,3′,3′-tetramethylindokarbozyaniñjodid sind Sensibilisatoren[11]).

Die Farbstoffe dieses Kapitels sind nicht nur als Sensibilisatoren bemerkenswert. Vertreter des Karbozyanintypus bilden den Gegenstand mehrerer Patente[15])[18]). Sie sind von W. König zu färberischen Zwecken hergestellt worden und werden unter Namen wie Astraphloxin FF oder Astraviolett B von den Elberfelder Farbenfabriken erzeugt*). Sie haben ungleich bessere Echtheitseigenschaften, als die in der photographischen Praxis verwendeten zyaninartigen Farbstoffe[12]). Unter Einbeziehung des Pinazyanols ordnen sie sich nach zunehmender Alkaliempfindlichkeit in folgende Reihe ein:

Abkömmlinge des Chinolins, Indols, Benzthiazols, Benzoxazols; nach zunehmender Säureempfindlichkeit dagegen in die Reihe: Abkömmlinge des Indols, Oxazols, Thiazols, Chinolins[10]).

Schon Mills[4]) fiel es auf, daß bei den ihm bekannten Thiozyanin-artigen Farbstoffen die Farbtiefe im Vergleiche zu den entsprechenden Chinolinfarbstoffen herabgesetzt war. Eine übersichtliche Zusammenstellung der spektralen Eigenschaften verdanken wir König und Meier[10]), der wir folgende Daten entnehmen:

Name des Farbstoffs	Hauptband mm	Nebenband mm	Farbton in einer etwa ½ proz. Ausfärbung auf tannierte (katanolierte) Baumwolle
Pinazyanol	607	561	blau
Thiazolpurpur	558	526	violettrot
Indoleninrot	546	512	karminrot
Oxazolgelb	485	456	rötlich gelb

Der sukzessive Ersatz der Vinylengruppe —CH=CH— des Pinazyanols durch —S—, —$C(CH_3)_2$— und —O— erhöht also die Färbung und verschiebt dabei die beiden Absorptionsbänder gegen das violette Ende des Spektrums.

Auch beim roten[5]) [8]) Thioisozyanin liegt der Absorptionsbereich weiter im Violett als beim Isozyanin[5]) [12]), und entsprechend verhält sich das gelbrote Thiopseudozyanin [7]) [8]).

---

*) Nach Fierz-David, Künstliche organische Farbstoffe, Berlin 1926, S. 426, ist Astraphloxin FF das Chlorid des 1,3,3,1′, 3′, 3′-Hexamethylindokarbozyanin, das Astraviolett ein Chlor-Substitutionsprodukt davon. Über die Synthese s. auch die im Nachtrag auf S. 190 angeführten Patente. Bzgl. der Wirkung s. E. Pat. 354898 v. 31. 5. 1930.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Eine gründliche Bearbeitung dieses Themas, besonders in Beziehung auf die Sensibilisierung der photographischen Platten, wurde von Bloch und Hamer[12]) durchgeführt. Die Arbeit ist mit einer Reihe gut ausgeführter Sensibilisierungs- und Absorptionskurven, letztere in verschiedenen Lösungsmitteln, ausgestattet.

Literatur.

1. A. W. Hofmann, B. 20, 2262 (1887).
2. O. Fischer, J. pr. 98, 204 (1918).
3. W. König und O. Treichel, J. pr. 102, 63 (1921).
4. W. H. Mills, Soc. 121, 455 (1922).
5. W. Th. K. Braunholtz und W. H. Mills, Soc. 121, 2004 (1922).
6. W. König, B. 55, 3293 (1922).
7. W. H. Mills und Th. K. Braunholtz, Soc. 123, 2804 (1923).
8. W. H. Mills und R. Ch. Odams, Soc. 125, 1913 (1924).
9. W. König, B. 57, 685 (1924).
10. W. König und W. Meier, J. pr. 109, 324 (1925).
11. Fr. M. Hamer, Soc. 1927, 2796.
12. O. Bloch und Fr. M. Hamer, Phot. Journ. 1928, 21.
13. Fr. M. Hamer, Soc. 1928, 206.
14. Fr. M. Hamer, Soc. 1928, 3160.

Patente.

15.***) D. R. P. 410487 v. 1922, W. König (Farbenfabriken vorm. Bayer) Frdl. XV, 452.
16. D. R. P. 415 534 v. 1923, Zus. zu 410 487, A. Blömer (Farbenfabriken vorm. Bayer) Frdl. XV, 454.
17. Engl. P. 232 740 v. 1925, Wilfred Charpmael, bzw. Bayer.
18.***) Am. P. 1524791 v. 1925, W. König (Farbenfabriken vorm. Bayer).

Ferner:

19. W. H. Mills und J. L. Br. Smith, Soc. 121, 2724 (1922).
20. W. König, B. 61, 2065 (1928).
21. R. Schuloff, R. Pollak und E. Riesz, B. 61, 2538 (1928).
22. L. M. Clark, Soc. 1928, 2313.
23. Fr. M. Hamer, Soc. 1929, 2598.
24. I. Julius, Diss., Dresden 1929.

VI. Gruppe des Pinaflavols*).

(Kondensationsprodukte von Dialkylaminoaldehyden mit Zyklammoniumbasen.)

Die Entdeckung und den Anstoß zum weiteren Ausbau dieser Farbstoffgruppe verdanken wir W. König**), der seinerseits wieder

*) s. S. 209 u. 210.

**) Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Gleichheit des Familiennamens von W. König mit dem eines der hervorragendsten Photochemikers, des

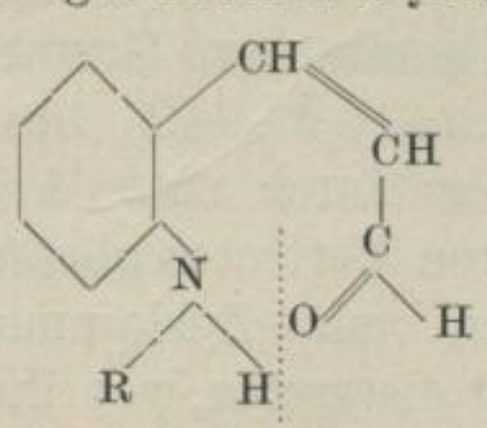
***) Siehe auch Nachtrag S. 190.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

durch einen glücklichen Irrtum bei der Formulierung der Zyanine und Isozyanine auf dieses Gebiet der Farbenchemie geführt wurde.

W. König, Professor am Institut für Farben- und Textilchemie der technischen Hochschule in Dresden, ein Forscher, der sich gerade um die Konstitutionsermittlung von Farbstoffen, welche in das Gebiet der Sensibilisatoren fallen, große Verdienste erworben und den Ausbau dieser Körpergruppen durch seine Arbeiten ungemein gefördert hat, beschäftigte sich u. a. auch mit solchen Farbstoffen, die durch Aufspaltung des Pyridinringes und anderer heterozyklischer Ringe unter dem Einfluß von Aminen entstehen[1]). Er glaubte damals konstatieren zu können, daß diese Körper in vieler Hinsicht, z. B. in ihrer Unbeständigkeit gegen Säuren, Ähnlichkeit mit den Zyaninen zeigten und schloß daraus, daß sie offenbar ein und demselben Verbindungstypus angehören müßten. Eine Anzahl hierher gehöriger Körper wurde auch von K. Kieser[2]) mit gutem Erfolg auf ihre photodynamische Wirksamkeit geprüft.

Nun sind die Reaktionsbedingungen bei der Darstellung der Zyanine und Isozyanine derartige, daß dabei die Bildung einer Pseudobase als Zwischenkörper möglich wäre und eine Zeitlang auch angenommen wurde (s. S. 12). Roser[3]) schlug für diese Pseudobase eine Strukturformel mit geöffnetem Pyridinring vor,

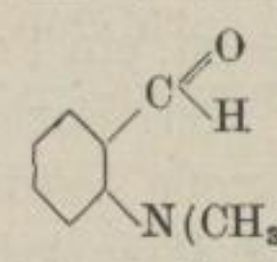


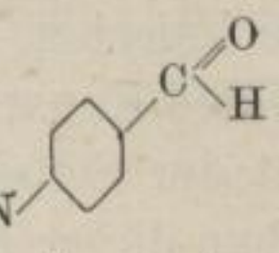
nach der sie als ein substituierter o-Aminozimtaldehyd zu bezeichnen ist. König sprach nun, in Übereinstimmung mit Kaufmann[4])[5]) und entgegen seiner früheren Auffassung[1]) die Ansicht aus, daß sich bei der Zyanin- und Isozyaninbildung die Chinolin komponente in dieser offenen Pseudoform vermittels der Aldehydgruppe mit der Methylgruppe des Lepidins oder Chinaldins konden-

---

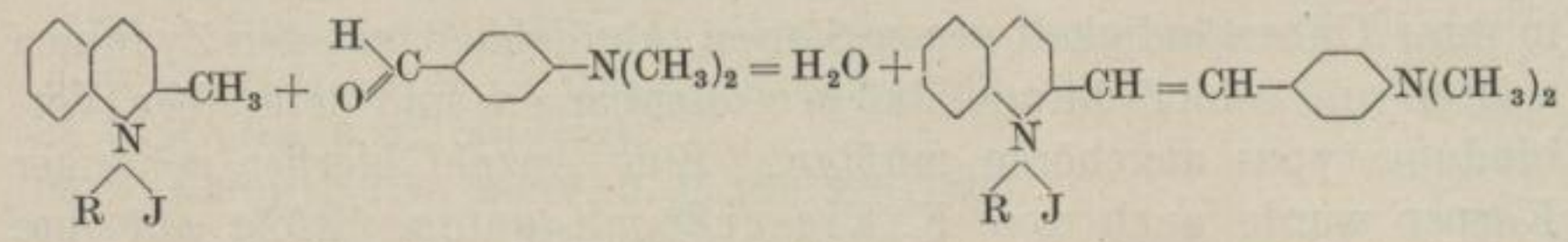
leider schon verstorbenen Dr. E. König, häufig zu Verwechslungen Anlaß gibt. Dr. E. König, ehemals Leiter des Zentrallaboratoriums der Höchster Farbwerke in Höchst am Main, hat sich um den praktischen Ausbau der Chemie der Sensibilisatoren wohl die größten Verdienste erworben. Stammen doch u. a. die Mehrzahl der wichtigsten, noch heute in der praktischen Photographie verwendeten Farbensensibilisatoren aus dem Gebiete der Isozyanine und ihrer Verwandten von ihm.

siere. Um seine Ansicht durch Vergleichsmaterial experimentell bestätigen zu können, kondensierte er die Jodalkylate des Lepidins und Chinaldins mit o- und p-Dimethylaminobenzaldehyd (I und II),

I. 

II. 

die ihrem gesamten Verhalten nach die weitestgehende Analogie zu dem oben angeführten subst. o-Aminozimtaldehyd erwarten ließen und einen eindeutigen Reaktionsverlauf gewährleisteten; z. B. für Chinaldinjodalkylat und p-Dimethylaminobenzaldehyd folgenden:



Die Kondensation erfolgt unter dem Einfluß von Piperidin oder anderen Kondensationsmitteln (z. B. von Essigsäureanhydrid).

Obwohl diese Kondensationsprodukte in ihrem chemischen und optischen Verhalten tatsächlich eine weitgehende Ähnlichkeit mit den Zyaninen und Isozyaninen zeigen, so wurde die offenkettige Formulierung bereits in den nächsten Jahren als irrig erkannt und wurde auch von König[8]) selbst auf Grund spektroskopischer Versuche fallen gelassen.

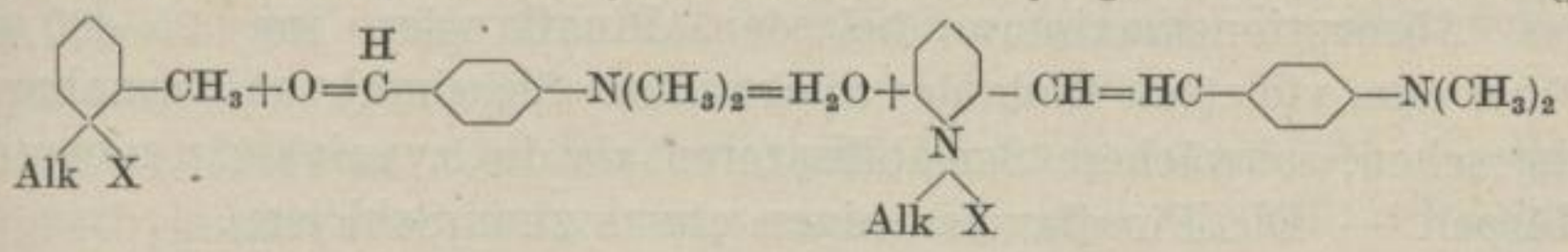
Doch hatte W. König durch diese Arbeiten eine neue Farbstoffklasse begründet, deren Vertreter allgemein als Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Zyklammoniumbasen bezeichnet werden können. Während die ersten, von ihm zu Vergleichszwecken hergestellten Körper für den praktischen Gebrauch ungeeignet waren, wurde später in dieser Gruppe eine beschränkte Zahl von wichtigen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren gefunden, von welchen letztere erst im Kapitel „Desensibilisatoren“ besprochen werden sollen.

Der erste und wohl der wichtigste hierhergehörige Sensibilisator von praktischem Wert ist das Pinaflavol*), das von Dr. Robert Schuloff im Jahre 1920 in den Höchster Farbwerken entdeckt worden ist und von der genannten Firma anfangs 1921 zum Patent angemeldet wurde[33]). Schuloff stellte in rascher Aufeinanderfolge eine Reihe von photodynamisch sehr wirksamen Farbstoffen dieser Gruppe dar, unter denen das Pinaflavol, der erste spezifische Grün-

*) s. S. 209 u. 210.

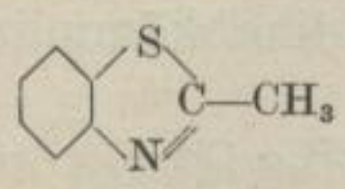
sensibilisator, die gewiß empfindlichste damals noch bestehende Lücke in der Reihe der Sensibilisatoren ausfüllte. Deshalb soll die Klasse der Kondensationsprodukte von Zyklammoniumbasen mit **Aminoaldehyden** nach diesem ihrem wichtigsten und charakteristischesten Vertreter benannt sein.

Das Pinaflavol selbst entsteht durch Kondensation der Alkylsalze des α-Pikolins mit p-Dimethylaminobenzaldehyd gemäß der Gleichung:



Gleichfalls im Jahre 1920 erschien eine Veröffentlichung von Barbier[7]), in der dieser, fußend auf den Arbeiten von E. König in Höchst, solche Zyanine, Iso- und Karbozyanine darstellte, die durch eine Dimethylaminogruppe substituiert waren und die, wie das Pinachromviolett (s. S. 29) lehrt, auch von den Höchster Werken als Sensibilisatoren in den Verkehr gebracht wurden. Im Laufe dieser Arbeit hat er u. a. das Dimethylaminochinaldin mit p-Dimethylaminobenzaldehyd kondensiert und wurde so zum Entdecker des Sensibilisators Pantochrom, dessen Herstellung von der Firma Lumière und Jougla patentiert wurde[34]).

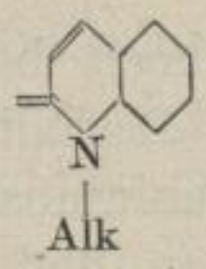
Es war von vornherein anzunehmen, daß die Fähigkeit zur Farbstoffkondensation mit Dimethylaminobenzaldehyd nicht auf Methylchinoline allein beschränkt ist. Von W. König selbst[8]) wurde bereits das 2-Methylbenzthiazol

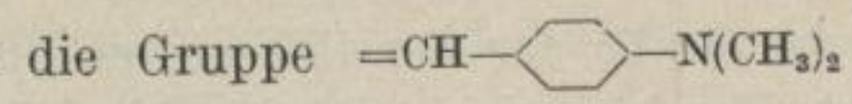


zur Kondensation herangezogen, und allgemein sind die Zyklammoniumbasen mit reaktiver Methylgruppe als Alkylsalze ebenso wie zur Bildung von Karbozyanin- und Zyanin-artigen Farbstoffen (s. das vorige Kapitel) befähigt, mit Dimethylaminobenzaldehyd zu Pinaflavol-artigen Körpern zu reagieren.

Und gleich den bisher behandelten Farbstoffen (s. S. 15) dürften auch in dieser Reihe die Körper über eine Methylenbase als Zwischenprodukt entstehen, wie zuerst Mills und Raper[17])[11]) an Chinaldinderivaten ausgeführt haben.

Von den Pseudozyaninen bzw. Isozyaninen unterscheiden sich die Pinaflavole strukturell dadurch, daß hier die in jenen vorhandene Gruppe



durch die Gruppe 

vertreten erscheint. Wie Bloch und Hamer[30]) aus einer vergleichsweisen Zusammenstellung dieser beiden Farbstoffklassen (wobei das Alkyl obiger Formel eine Äthylgruppe ist) entnehmen, liegt das Absorptionsmaximum bei den Pinaflavolen um 25—60 mμ näher dem violetten Ende des Spektrums. Sie sind, von Ausnahmen abgesehen, schwächere Sensibilisatoren als die zyaninartig gebauten Körper. — Die Pinaflavole neigen etwas zum Schleiern.

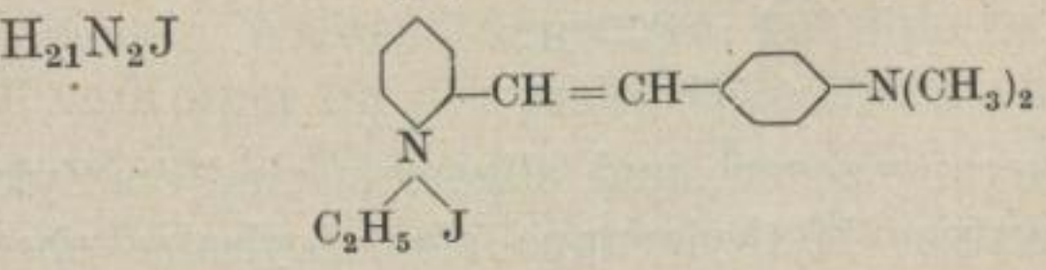
Auch andere Vertreter dieser Gruppe als die bereits hervorgehobenen wären von praktischer Bedeutung, wenn nicht die bereits in Verwendung befindlichen Sensibilisatoren sie überflüssig machen würden. So ist der von Schuloff im Jahre 1920 hergestellte Sensibilisator aus 6-Äthoxychinaldiniumsalzen und p-Dimethylamidobenzaldehyd dem Orthochrom beinahe ebenbürtig.

Ja, es dürfte sogar die Behauptung zu Recht bestehen, daß diese Gruppe heute auf dem Gebiete der praktischen Orthochromasie eine unvergleichli ch größere Rolle, als ihr bisher zuteil geworden ist, spielen würde, wenn nicht vor Beginn ihres Ausbaues die Bearbeitung der Sensibilisatoren der Zyaninreihe allen vernünftigen Ansprüchen gerecht werdende Produkte zur Verfügung gestellt hätte.

1. Pinaflavol.

(Pyridinabkömmlinge.)

$C_{17}H_{21}N_2J$



Das Pinaflavol weicht von den sonstigen im vorangegangenen erwähnten Sensibilisatoren insofern ab, als es sich von einem einfachen Pyridinring ableitet, während in den bisher behandelten Farbensensibilisatoren der Pyridinring immer mit einem Benzolring zu einem Chinolin- oder Isochinolin-artigen Gebilde „kondensiert“ vorlag.

Es ist, soweit bekannt, unter den praktisch verwendbaren Farbensensibilisatoren der erste und auch heute wohl noch einzige echte Pyridinfarbstoff.

Die erste Patentanmeldung[33]) nach seiner Entdeckung durch Schuloff in Jahre 1920 wurde von den Höchster Farbwerken vor

der Auslegung wieder zurückgezogen, da zu dieser Zeit der patentrechtliche Schutz in den ehemaligen Feindländern, insbesondere in den angelsächsischen Staaten, noch zu wenig geklärt war. Die neuerliche Anmeldung erfolgte erst im Jahre 1922[31])[32]). Eine Arbeit von Mills und Pope[10]) aus dem Jahre 1922 beschreibt die Herstellung der dem Pinaflavol zugrunde liegenden Verbindung und spricht diese irrtümlich als ersten spezifischen Grünsensibilisator an, obwohl zu dieser Zeit das identische Höchster Produkt schon weit über ein Jahr sich im Handel befand.

Darstellung: Das Patent[31]) gibt folgende Vorschrift: $^1/_{10}$ Mol. Dimethylaminobenzaldehyd (d. s. etwa 15 g) und $^1/_{10}$ Mol. α-Pikolinjodäthylat (d. s. etwa 25 g) werden zusammen in 200 ccm Alkohol unter Erwärmen gelöst. Nach erfolgter Lösung fügt man 5 g Piperidin hinzu und kocht das Gemenge mehrere Stunden am Rückflußkühler. Man läßt dann erkalten und saugt nach 24 Stunden den gebildeten gelben Farbstoff ab. Man wäscht mit viel Wasser, dann noch mit Alkohol und Äther nach und kristallisiert den Farbstoff aus Alkohol um.

Eigenschaften: Aus Methylalkohol wird das Jodmethylat in leuchtendroten Prismen erhalten, die einen blauen Schimmer zeigen und bei 275° schmelzen. Die Löslichkeit des Handelsproduktes*) in Wasser ist viel größer als bei den Zyaninen und Isozyaninen[29]).

Der Farbstoff wird durch Mineralsäuren entfärbt, aber weniger rasch als die Isozyanine. Seide wird mit einem leuchtenden Orange, aber nicht lichtecht, angefärbt. Die orangegefärbte alkoholische Lösung des Jodmethylats zeigt ein Band selektiver Absorption in Blau und Grün mit dunkel angedeutetem Maximum bei etwa 475 mμ und 460 mμ[10]).

Das Pinaflavol hat sein Sensibilisierungsmaximum etwa bei der Fraunhoferschen Linie E (530 mμ), rasch abfallend vor D und sich kontinuierlich an F anschließend (Bromsilber). Es hat ein kräftiges lückenloses Spektralband über das gesamte Grün, Blau und Violett. Eine mit Pinaflavol sensibilisierte Platte ist empfindlich für das eigentliche Grün, weniger empfindlich für das Gelbgrün, Gelb und Orange; für letztere Farbe nur nach Maßgabe ihres Gehaltes an Grün.

Für die Herstellung orthochromatischer, d. h. gelb- und grünempfindlicher Platten ist das Pinaflavol daher weniger geeignet. Sein Hauptanwendungsgebiet ist die Farbenphotographie und seine

---

*) Das Handelsprodukt ist das Nitrat des Farbstoffes. Zumindest gleichwertig ist auch die Dimethylsulfatverbindung.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verwendung zur Herstellung panchromatischer Platten in Kombination mit Pinazyanol.

Infolge der günstigen Beschaffenheit seiner Sensibilisierungskurve gestattet es in der Dreifarbenphotographie die gelbgrünempfindlichen Platten statt durch ein Grünfilter durch ein Gelbfilter zu exponieren. Das bedeutet aber für die Dreifarbenphotographie einen großen Vorteil. Wenn man bei der Herstellung der roten Druckplatte das bisher benötigte Grünfilter durch ein Gelbfilter ersetzt, so erspart man dadurch die Hälfte etwa der Belichtungsdauer**).

Ein wichtiger Vorteil des Pinaflavol ist, daß es sich in Kombination mit Pinazyanol zur Herstellung ausgezeichneter panchromatischer Platten eignet. Eine Erschwerung bildet dabei der Umstand, daß das Pinaflavol in Gemischen mit anderen Sensibilisatoren leicht ausflockt. Man behandelt die Platte daher mit den beiden Farbstofflösungen nacheinander, oder man mischt die beiden Lösungen unter Zusatz von Pyridin[29]), das nicht nur die Ausflockung verhindert, sondern auch die Desensibilisierungswirkung verstärkt.

Lüppo-Cramer[9]) empfiehlt das Pinaflavol auch zur Bereitung genügend hochempfindlicher feinkörniger Platten. Bei kornlosen Platten wird eine ganz enorme Steigerung der Gesamtempfindlichkeit bewirkt, speziell auch eine Erhöhung der Blauempfindlichkeit. Spektrogramm s. S. 236 u. 239, ferner[21]).

Außer dem α-Picolin sind im Laufe der Zeit auch Derivate davon zu Pinaflavolen kondensiert worden. Fast gleichzeitig mit der Herstellung des Pinaflavols wurden von Schuloff (1920) auch die analogen Verbindungen aus Dimethyl- (Lutidin), Trimethyl-Pyridin (Kollidin) und 2-Methyl-5-Äthyl-Pyridin hergestellt[31]). Während die letztgenannte in Aussehen, Wirkung und sonstigen Eigenschaften dem Pinaflavol fast völlig gleicht und an dessen Stelle evtl. verwendet werden kann, sind die Lutidin- und Kollidin-Kondensationsprodukte zwar ebenfalls ausgezeichnete Grünsensibilisatoren, sind aber wegen ihrer allzu großen Neigung zum Schleiern keiner praktischen Anwendung fähig. Von Interesse ist es, daß sie die Gesamtempfindlichkeit von mittelkörnigen und feinkörnigen Platten in noch höherem Maße als Pinaflavol steigern.

Im Jahre 1921 wurde von W. König das Kondensationsprodukt

**) Pinahandbuch, herausgegeben von den Höchster Farbwerken in Höchst am Main; 10., erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre. S. 30ff. Ferner; Dr. E. König, Die Praxis der Farbenphotographie, neu bearbeitet und erweitert von Dr. Kurt Jacobsohn. S. 73ff. Siehe auch [14]),[18]),[22]).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

von 2-Methyl-5-Phenylpyridin mit p-Dimethylamidobenzaldehyd publiziert.

Statt des Dimethylamidobenzaldehyds verwendete Schuloff auch dessen o-Alkoxyderivate zur Herstellung von Kondensationsprodukten[31]). Diese zeigten zwar auch eine sehr gute Sensibilisierungswirkung im Grün, in etwas geringerem Maße aber als der nicht substituierte Grundkörper (Pinaflavol).

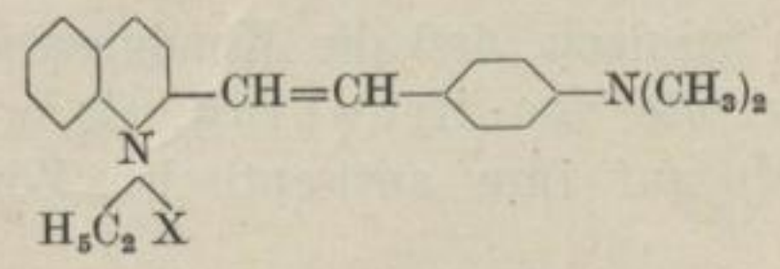
Auch bei Verwendung von p-Dimethylamidozimtaldehyd erhält man einen Körper von schwächerer Sensibilisierungskraft[30]).

2. Chinolinabkömmlinge.

Wie bereits erwähnt, waren die ersten Vertreter der von uns als Pinaflavolgruppe bezeichneten Körperklasse die von W. König hergestellten Chinolin-Farbstoffe[5]). W. König und Treichel[6]) gelang es dann, eine Reihe derartiger Farbstoffe als Perchlorate und Jodide rein darzustellen, mit denen sie auch Färbeversuche auf tannierter Baumwolle ausführten.

Der Chinolinkern scheint gegenüber dem Pyridinkern farbvertiefend zu wirken. Ähnlich erfolgt bei Ersatz des Dimethylaminobenzaldehyds durch den Dimethylamidozimtaldehyd Verschiebung des Absorptionsmaximums gegen größere Wellenlängen und geringere Schichtdicken.

Der einfachste Chinolinabkömmling:



ist nach Hamer[16]) ein sehr schwacher Sensibilisator. Er bildet blauglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 249° [8]). Sein Absorptionsband hat ein Maximum bei 532 mμ. Durch Säure wird die Lösung des Perchlorates entfärbt, doch wesentlich schwerer als bei den Zyaninen und Isozyaninen[8]); ganz konzentrierte NaOH entfärbt ebenfalls unter Bildung einer gelben Farbbase. Lepidin gibt ähnliche Kondensationsprodukte wie Chinaldin.

Von Chinaldinabkömmlingen sei das von Schuloff 1920 hergestellte 6-Äthoxyderivat genannt, dessen Dimethylsulfat-Additionsprodukt, mit Dimethylaminobenzaldehyd kondensiert, einen Sensibilisator ergibt, der etwa wie Orthochrom T wirkt.

Ferner gehört hierher auch das **Pantochrom**, das durch Kondensation von Dimethylaminochinaldinjodalkylat mit Dimethylamino-

benzaldehyd entsteht*) [34]). Barbier[7]) gibt für einen derartigen Körper folgende Darstellungsvorschrift: 14,9 g Dimethylaminobenzaldehyd und 34,2 g des Jodäthylats von 6-Dimethylaminochinaldin werden mit 200 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zum Kochen erhitzt. Man fügt 4,2 g Piperidin zu und erhält 3 Stunden lang im Kochen. Nach dem Erkalten wird der Farbstoff auf einem Filter mit wenig Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet. Zur Reinigung löst man ihn in einer zur völligen Lösung hinreichenden Menge kochenden Eisessigs, filtriert die kochende Lösung und läßt erkalten. Der Farbstoff, der sich dabei absetzt, wird in kochendem Alkohol gelöst, aus dem er sich beim Erkalten in kleinen dunkelgrünen Nadeln abscheidet. Er ist wenig löslich in Wasser, wenig in kaltem, mehr in kochendem Alkohol, leicht löslich in Chloroform und heißer Essigsäure. Spektrogramm s. S. 237 u. 240, ferner [21]).

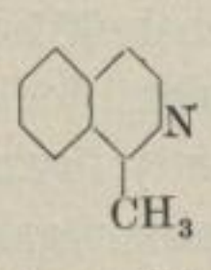
Hamer[25]) hat 37 Verbindungen auf ihr Sensibilisierungsvermögen geprüft und es in keinem Falle so groß gefunden, daß sie von praktischem Wert wären. In manchen Fällen ist es sehr schwach und von größerer Desensibilisierung begleitet.

Das Jodäthylat des β-Naphtochinaldins[16]) gibt einen guten Sensibilisator, der ein breites Absorptionsband mit einem Maximum bei 525 mμ aufweist und auch gleichmäßig bis 690 mμ sensibilisiert. Das 2-Methylazenaphtpyridin liefert einen schwach wirkenden Körper[28]).

Erwähnenswert ist noch, daß die Kondensationsprodukte zahlreicher Chinaldinderivate von Browning, Cohen, Ellingworth und Gulbransen[13]) auf ihre antiseptische Wirkung untersucht wurden.

3. Abkömmlinge anderer Ringsysteme.

Das 1-Methylisochinolin



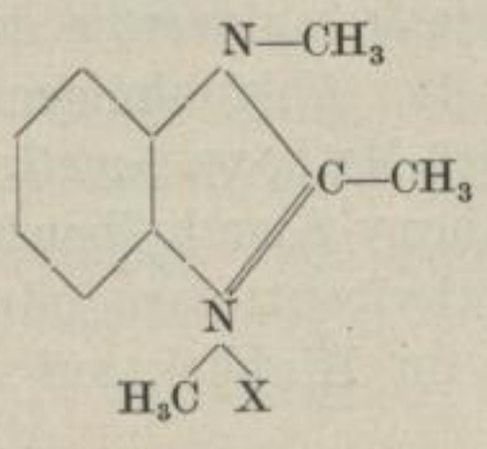
gibt als Jodmethylat ähnlich dem Chinaldin einen Pinaflavol-artigen Farbstoff, der aber bedeutend schwächer sensibilisiert[11]).

Das Jodmethylat des 2, 3, 3-Trimethylindolenins gibt einen Körper, der unter allgemeiner Herabsetzung der Empfindlichkeit bis zur D-Linie sensibilisiert[12]). Auch das Jodäthylat wurde untersucht[30]).

*) E. Valenta, Photographische Chemie, Halle 1922, II. Tl., S. 543.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

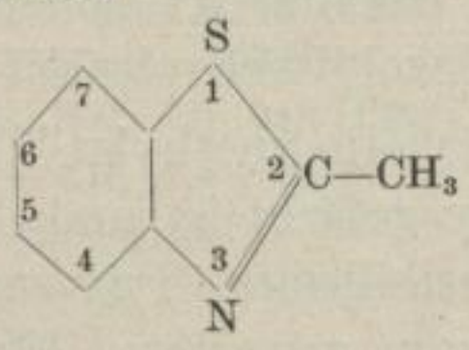
Das Jodmethylat des 2,3-Dimethylimidazol[12])



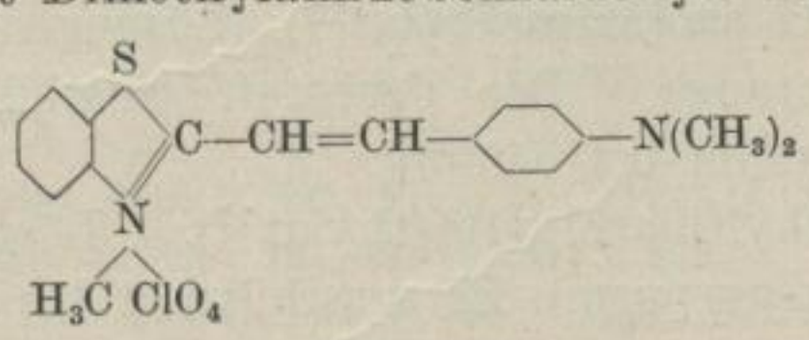
gibt einen Farbstoff, dessen Sensibilisierungskurve ein Maximum bei 520 mμ aufweist und bis 580 mμ reicht.

Die schwefelhaltigen Ringsysteme sind durch eine Reihe von Abkömmlingen des Thiazols vertreten, über die viele Untersuchungen angestellt worden sind.

Das 2-Methylbenzthiazol,



an dem wir im folgenden die Bezeichnung der einzelnen Ringglieder in der angegebenen Weise[23]) vornehmen wollen, wurde zuerst als Perchlorat mit Dimethylamidobenzaldehyd zu einem Farbstoff



kondensiert[8]), der in seinem Charakter nur unwesentlich von der entsprechenden Chinaldinverbindung abwich. Das Hauptabsorptionsband ist um ein geringes schmäler, das Absorptionsmaximum nur ganz wenig nach dem langwelligen Teile des Spektrums verschoben. Das Jodid[12]) des Farbstoffes, welches aus Methylalkohol in stahlblauen Nadeln anfällt, in Lösung purpurn gefärbt ist, sensibilisiert bis 670 mμ mit einem Maximum bei 570 mμ.

Eine große Zahl von Abkömmlingen des 2-Methylbenzthiazols sind vor allem von Smith[12]), von W. König[23]) und von R. Schuloff und seinen Mitarbeitern[24]) dargestellt und zur Kondensation gebracht worden, wobei außer Piperidin auch Essigsäureanhydrid [8]) [23]) als Kondensationsmittel Anwendung fand. An dieser Stelle sollen hauptsächlich Thiazolabkömmlinge angeführt werden, über deren

Sensibilisierungsvermögen Angaben vorliegen. Dieses scheint um so stärker hervorzutreten, je komplizierter die Zusammensetzung der Substituenten ist[12]). Die Abkömmlinge des 6-Cl-2-methylbenzthiazolbrommethylats, des 6-Methoxy-2-methylbenzthiazolbrommethylats, des 5-Chlor-6-methoxy-2-methylbenzthiazoljodmethylats und des 4-Methyl-6-Cl-2-methylbenzthiazoljodmethylats wurden von W. König[23]) wohl nur im Hinblick auf ihre färberischen Eigenschaften synthetisiert.

Von Schuloff wurden in der schon erwähnten Arbeit[24]) das 5-Chlor-2-methylbenzthiazoldimethylsulfat und das 6-Äthoxy-2-methylbenzthiazoljodäthylat mit p-Dimethylamidobenzaldehyd kondensiert. Weiter verwendete er zur Kondensation (s. Dissertation von Landau und Hopmeyer, Wien 1928) 6-Äthoxy-2-methylbenzthiazoljodmethylat, 6-Chlor-2,4-dimethylbenzthiazoljodäthylat, 8-Chlor-2-methylnaphtthiazoldimethylsulfat.

Das 2-4-Dimethylthiazoljodmethylat[12])*) gibt einen Farbstoff, dessen Lösung tief orange gefärbt ist und der bis 595 mμ mit einem Maximum bei 550 mμ sensibilisiert. Das entsprechende Äthyljodid[30]) wird als besonders wirksam gewertet. Das Hauptabsorptionsband liegt in Alkohol bei 470 mμ.

Noch folgende Thiazolabkömmlinge mögen angeführt werden:

4-Phenyl-2-methylthiazoljodmethylat[11]). Lösung des Kondensationsproduktes tief orange. Der Farbstoff sensibilisiert bis 620 mμ mit einem Maximum bei 550 mμ.

4-Phenyl-2,5-dimethylthiazoljodmethylat[12]). Lösung des Kondensationsproduktes purpurn. Es sensibilisiert bis 625 mμ.

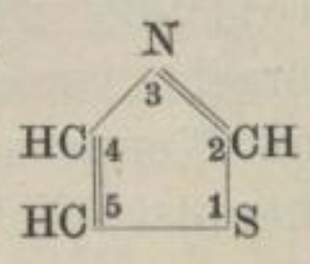
4,5-Diphenyl-2-methylthiazoljodmethylat[12]). Lösung des Kondensationsproduktes purpurn. Es sensibilisiert bis 670 mμ mit einem Maximum bei 570 mμ.

4-β-Naphtyl-2-methylthiazoljodmethylat[12]). Lösung des Kondensationsproduktes orange. Es sensibilisiert bis 630 mμ mit einem Maximum bei 580 mμ.

2-Methyl-α-Naphtothiazoljodmethylat[12])[26]). Lösung des Kondensationsproduktes purpurn. Es sensibilisiert bis 670 mμ mit einem Maximum von 610 mμ.

---

*) Die Numerierung erfolgt beim Thiazol, entsprechend den Ausführungen beim Benzthiazol, folgendermaßen:



Das jeweilige Hauptmaximum der Absorptionsspektren der zwei letzten Farbstoffe liegt in Alkohol bei 540 mμ.

Auch ein sauerstoffhältiger Ring, das 2-Methylbenzoxazol[30]), wurde zu einem sensibilisierenden Farbstoff kondensiert.

Ferner sind Abkömmlinge des Benzoselenazols[27]) bekannt.

Literatur.

1. W. König, J. pr. 72, 555 (1905); 73, 100 (1906).
2. K. Kieser, Z. wiss. Phot. 3, 6 (1905).
3. W. Roser, A. 272, 221 (1893); 282, 363 (1894).
4. A. Kaufmann u. P. Strübin, B. 44, 690 (1911).
5. W. König, J. pr. 85, 522 (1912), Nachschrift.
6. W. König, J. pr. 86, 172 (1912).
7. H. Barbier, Bl. 4, 27, 427 (1920).
8. W. König u. O. Treichel, J. pr. 102, 63 (1921).
9. Lüppo-Cramer, Die Photographie (Zürich), 1921, Nr. 8, 9.
10. W. H. Mills u. W. J. Pope, Soc. 121, 946 (1922).
11. W. H. Mills u. J. L. Br. Smith, Soc., 121, 2724 (1922).
12. J. L. Br. Smith, Soc. 123, 2288 (1923).
13. C. H. Browning, J. B. Cohen, S. Ellingworth u. R. Gulbransen, Brit. Med. J. 1923 II, 326; C. 1923 III, 1243.
14. J. M. Eder, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss., Wien 1922, C. 1923 IV, 627.
15. W. König, B. 57, 891 (1924).
16. Fr. M. Hamer, Soc. 125, 1348 (1924).
17. W. H. Mills u. R. Raper, Soc. 127, 2466 (1925).
18. J. M. Eder, Z. f. wiss. Phot., 24, 139; C. 1926 II, 968.
19. E. Viterbi, Gaz. 56, 612; C. 1927 I, 679.
20. E. Viterbi, Il. Progr. Phot., 1927, Nr. 1, 2; C. 1927 II, 22.
21. M. J. Dundon, Brit. J. Phot. 73, 748; C. 1927 I, 970.
22. P. Guilleminot, Rev. Franc. Phot. 8, 190; C. 1927 II, 2639.
23. W. König, B. 61, 2065 (1928).
24. R. Schuloff, R. Pollak u. E. Riesz, B. 61, 2538 (1928).
25. Fr. M. Hamer, Phot. J. 69, 479 (1929).
26. Fr. M. Hamer, Soc. 1929, 2598.
27. I. Julius, Dissertation, Dresden 1929.
28. Fr. M. Hamer, Soc. 1930, 995.
29. B. H. Carroll u. Hubbard, Bureau of standards, J. of Research, Mai 1930, S. 693.
30. C. Bloch u. Fr. M. Hamer, Phot. J. 70, 347 (1930).

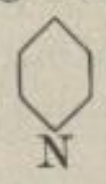
Patente.

31. D. R. P. 394744 v. 1922, Höchster Farbwerke, Erfinder R. Schuloff.
32. D. R. P. 395666 v. 1922, Höchster Farbwerke, Erfinder E. König.
33. D. R. P.-Anmeldung F 48716 IV/22e v. 24. 2. 1921, Höchster Farbwerke.
34. Fr. Pat. 508092 v. 1920, Lumière u. Jougla.

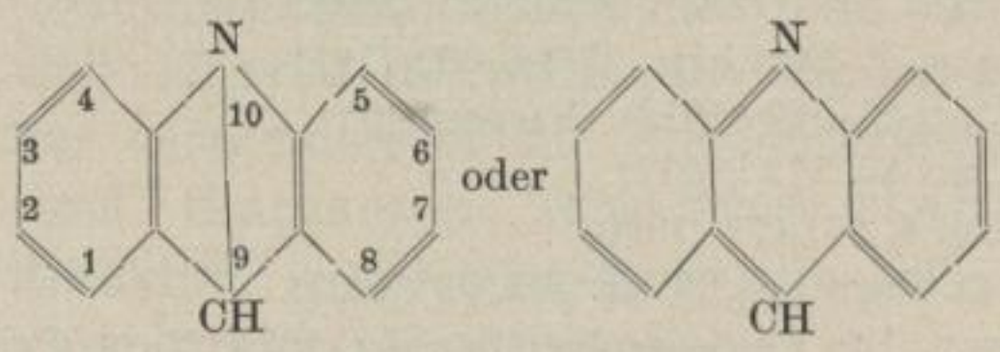
SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

VII. Akridinfarbstoffe.

Die Akridinfarbstoffe haben mit den Chinolin-Farbstoffen den Stickstoff-hältigen Pyridinring gemein:



Dieser ist im Akridin beiderseits mit je einem Benzolring kondensiert. Bindungsverhältnisse und Bezifferung der Kohlenstoffatome werden gewöhnlich folgendermaßen angegeben:

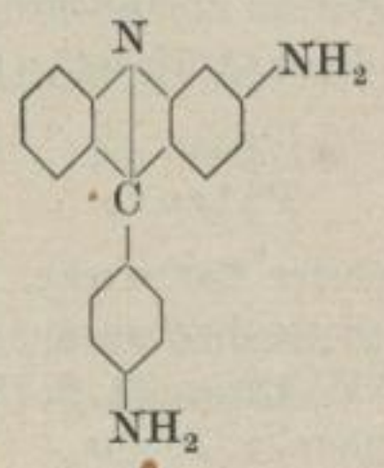


Selbst farblos, bildet das Akridin gefärbte Salze. Durch Einführung geeigneter Gruppen, als welche besonders die basische Aminogruppe $-NH_2$ in Betracht kommt, entstehen Farbstoffe, die, ebenso wie die Stammsubstanz, das Akridin[18]), zum größten Teil deutlich fluoreszieren. Sie werden in der Färberei verwendet, unter ihnen befinden sich moderne Arzneimittel[23]) und nur eine beschränkte Zahl minder wichtiger Sensibilisatoren[40])[41]). Sie sensibilisieren Bromsilber-Kollodiumemulsion mäßig für Grün und Grüngelb und dienen nur wissenschaftlichen Zwecken*). Das Akridingelb und Akridinorange wurde zuerst von Eder und Valenta[40]) untersucht.

Im Gegensatz zu dem Darstellungsvorgang bei den Chinolinfarbstoffen werden die Akridinfarbstoffe nicht aus dem Akridin selbst hergestellt, das überdies recht schwierig zu beschaffen ist. Die Schließung des Pyridinringes erfolgt gewöhnlich erst in den letzten Stadien der Farbstofferzeugung.

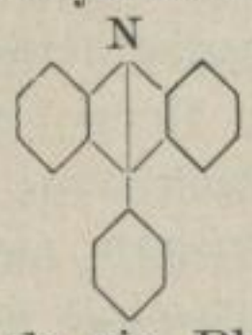
1. Chrysanilin (Phosphin).

$C_{19}H_{15}N_3$

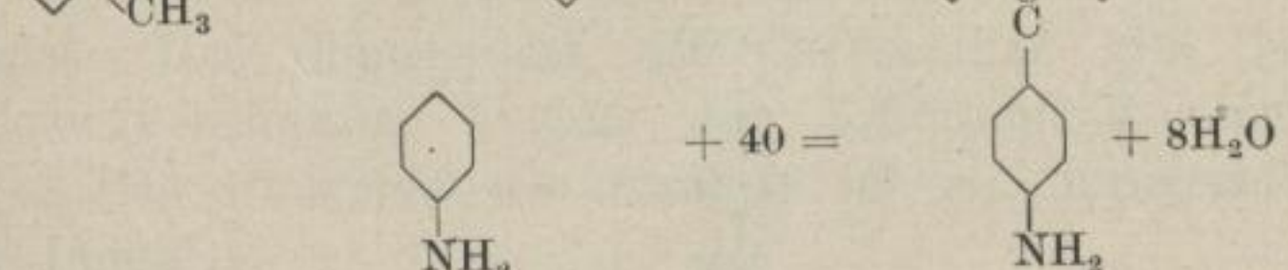


*) Pinahandbuch, 10. erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre, S. 30.

Das Formelbild zeigt die nahe Verwandtschaft zu den Triphenylmethanfarbstoffen, bei denen drei Benzolkerne durch ein Kohlenstoffatom zusammengehalten werden. Tatsächlich entsteht es als Nebenprodukt bei der Erzeugung des ältesten Triphenylmethanfarbstoffs, des Fuchsins, und ist 1863 von Nicholson zum erstenmal als prächtig gelber Körper isoliert worden, der Seide und Wolle prachtvoll goldgelb färbt. Anläßlich einer Londoner Industrieausstellung stellte er den Farbstoff A. W. Hofmann[1]) zur Verfügung, der eine Bruttoformel, allerdings noch nicht ganz richtig, ermittelte und durch Addition von Säuren eine Reihe von Salzen gewann. Er stellte auch Derivate her[2]). Trotz seiner Schönheit und Echtheit fand aber das Chrysanilin, das als unreines Nitrat unter dem Namen Phosphin in den Handel kam, wegen des hohen Preises keinen Eingang in die Färbepraxis[5]) [7]) [9]). Die Aufklärung seiner Zusammensetzung ist das Verdienst von O. Fischer und G. Körner[4]) [5]). Diese Forscher haben als erste das Chrysanilin als kristallisierte Substanz erhalten. Sie wiesen in seinem Molekel die Gegenwart zweier Aminogruppen ($-NH_2$) nach und gelangten, indem sie diese auf dem üblichen Wege daraus entfernten, zum 9-Phenylakridin:



Damit war das Chrysanilin als ein Phenylakridin erkannt, in dem zwei Wasserstoffe durch Aminogruppen ersetzt sind, und dem die Bruttoformel $C_{19}H_{15}N_3$ zukommt. Auch die weitere Frage nach der Stellung der Aminogruppen fand durch eine glückliche Synthese im Sinne der eingangs gegebenen Formel eine Lösung. Nun konnte man sich bereits ein Bild über die Entstehung des Chrysanilins in der Fuchsinschmelze machen. In dieser befinden sich Anilin und seine Homologen o-Toluidin und p-Toluidin neben einem Oxydationsmittel (z. B. Arsensäure oder Nitrobenzol). Wahrscheinlich reagieren zwei Molekel Anilin mit einem Molekel o-Toluidin nach folgendem Schema:



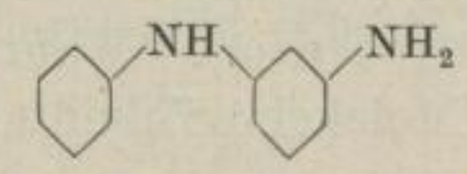
Doch gelang es in den nächsten Jahren nicht, aus der Kenntnis der Konstitution präparativ Nutzen zu ziehen[7]) [27]), und man war immer noch auf die Entstehung des Phosphins als Nebenprodukt angewiesen, obwohl es sich in der Lederfärberei als unersetzbar erwiesen hatte.

Erst im Jahre 1897 meldete die Badische Anilin- und Sodafabrik eine neue Synthese des Chrysanilins in einem Patente[33]) an, das bald durch ein Zusatzpatent[34]) verbessert wurde. Daneben gibt es viele Patente zur Herstellung von Homologen.

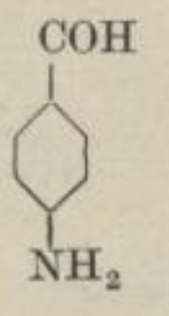
Gewinnung und Darstellung: Das rohe Phosphin findet sich in den Fuchsin-Mutterlaugen gelöst und wird daraus mit Lauge[7]) oder durch Kochsalz und Kalk[3]) abgeschieden. Die weitere Reinigung kann über das Nitrat erfolgen, das durch konzentrierte Salpetersäure gefällt wird[3]) [7]).

Das Verfahren, nach dem O. Fischer und Körner[5]) den Farbstoff kristallisiert erhielten, gestaltet sich nach Dustan und Hewitt[18]) etwa so: Das Handelsphosphin wird zur Vermeidung von Verharzung in kleinen Anteilen und unter fortwährendem Rühren zu heißem Wasser zugesetzt. Nach dem Abkühlen wird die Base durch Zusatz von Ätznatron in Form eines schönen gelben Niederschlages ausgeschieden, abgesaugt und gut nachgewaschen, dann getrocknet und in kochendem Benzol gelöst. Nach mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler wird die Lösung dekantiert und der Rückstand in dem gleichen Gefäße mit einer frischen Portion bearbeitet. Aus der Lösung scheiden sich Kristallkrusten ab, die Kristallbenzol enthalten. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Benzol vertrieben. Die Lösung, die nun das Sulfat der Base enthält, gibt bei der Zersetzung mit Ätznatron das gereinigte Chrysanilin. Das reine Präparat[5]) darf sich beim Kochen mit Natronlauge nicht zusammenballen, sondern muß dichter kristallinisch werden.

Das D. R. P. 102 072 von 1898[36]) gibt folgende Synthese des Chrysanilins an: 5,5 Teile salzsaures Phenyl-m-phenylendiamin



werden in 16 Teilen Alkohol heiß gelöst. In diese Lösung wird ein Gemisch von 2,4 Teilen p-Aminobenzaldehyd



und 5 Teilen kristallisiertem Eisenchlorid eingebracht. Nach 6stündigem Kochen am Rückflußkühler wird der Alkohol abdestilliert, mit 200 Teilen heißen Wassers unter fleißigem Rühren aufgenommen und die erhaltene Lösung filtriert. Zur Abscheidung des Farbstoffes kann man verschiedene Wege einschlagen. Z. B. wird das erhaltene Filtrat noch warm mit 5,5 Teilen Salpetersäure von 40° Bé versetzt. Nach 24 stündigem Stehen ist der Farbstoff als schweres, gelbrotes Pulver abgeschieden. Er wird abfiltriert, gepreßt und bei gelinder Wärme (etwa 40—50°) getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chrysanilin wird aus verdünntem Alkohol mit 2 Mol. Kristallwasser in Form prächtiger, langer, goldgelber Nadeln oder flacher, spießförmiger, oft gelbbraun gefärbter Kristalle erhalten. Es sintert bei 150°, wird wieder fest und schmilzt dann als wasserfreie Verbindung bei 267—270° (nach Dustan und Hewitt bei 265°)[18]). Aus Benzol erhält man es mit einem Molekel Kristallbenzol in prachtvollen, goldgelben Blättchen, die beim Erhitzen zuerst das Benzol verlieren und dann bei 267—270° schmelzen. Dagegen schmelzen sie sofort zu einer braunen Flüssigkeit, wenn man das Schmelzpunktröhrchen mit der gepulverten Substanz in ein auf 150—160° vorgewärmtes Bad eintaucht[5]).

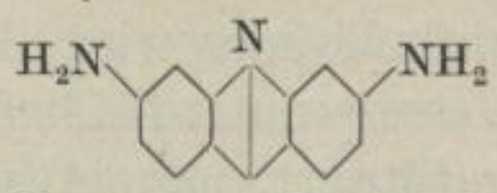
Das Chrysanilin ist gegen Hitze sehr beständig. Beim Erwärmen destilliert es in kleinen Mengen und zersetzt sich unter Entwicklung roter Dämpfe. Größere Mengen verkohlen beim Erhitzen[5]). Es ist kaum löslich in Wasser, in Alkohol, wenn es vollkommen rein ist, ziemlich schwer[1]) [2]) [5]). Die Lösung in Alkohol zeigt starke grüne Fluoreszenz[18]), die wässerige Lösung geht glatt durchs Ultrafilter[22]).

Der Farbstoff reagiert als ein- oder zweisäurige Base[1]), indem er von Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder Salpetersäure ein oder zwei Molekel zu addieren vermag. Das Di-chlorhydrat wird aus der Lösung der Base in verdünnter Salzsäure durch konzentrierte Salzsäure als schuppiger, scharlachroter Niederschlag gefällt, der in Wasser sehr löslich ist, und sich bei 160—180° unter Chlorwasserstoffabgabe und Gelbfärbung in das Monochlorhydrat verwandelt. Das Nitrat, rubinrote Nadeln, ist durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Das Chlorhydrat des Chrysanilins gibt bereits mit einer sehr verdünnten Lösung von Kaliumnitrat einen Niederschlag[1]). Das Phosphin des Handels ist ein orangegelbes Pulver (Colour Index).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

2. 3,6-Diaminoakridin.

$C_{13}H_{11}N_3$

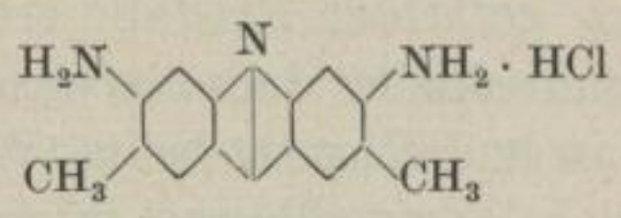


Dieser gelbe Farbstoff soll nur kurz als einfachster Vertreter jener Farbstoffgruppe erwähnt werden, der das Akridingelb und das Akridinorange angehören. Seine technische Darstellung[20] [39] [42] machte lange Zeit Schwierigkeiten, da sich die einfachen Synthesen der beiden eben genannten Farbstoffe nicht ohne weiteres auf dieses Produkt übertragen ließen. Vor dem ihm ähnlichen Akridingelb hat er den Vorteil, als freie Base im heißen Wasser, sowie als Chlorhydrat in kaltem Wasser leichter löslich zu sein. Als Sensibilisator ist er, wie es scheint, nie verwendet worden.

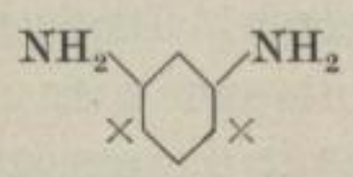
3. Akridingelb.

Chlorhydrat des 2,7-Dimethyl-3,6-diaminoakridins.

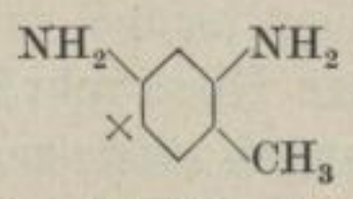
$C_{15}H_{16}N_3Cl$



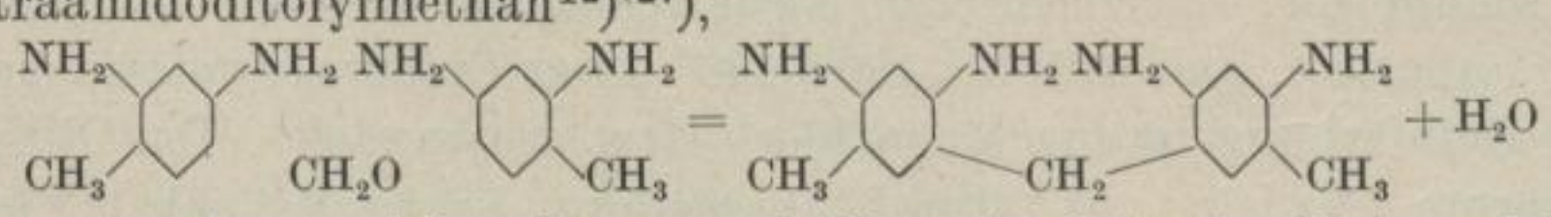
In den aromatischen m-Diaminen, wie z. B. in m-Phenylendiamin



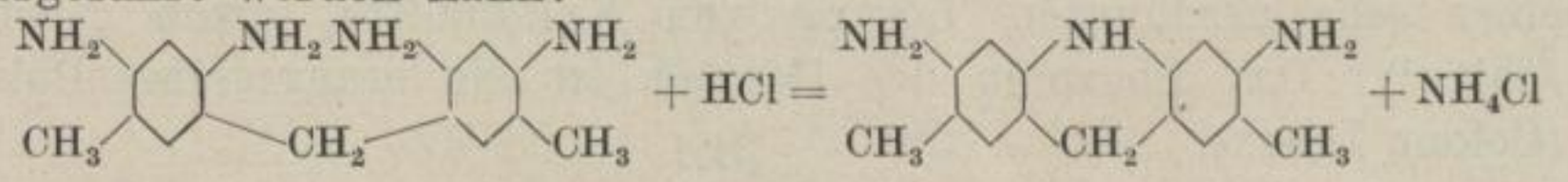
oder in m-Toluylendiamin



sind die mit × bezeichneten Stellen besonders reaktionsfähig. So führten Kondensationen mit aromatischen Aldehyden zu Farbstoffen, die unter dem Namen Benzoflavine[7], zum Teil auch als Sensibilisatoren, empfohlen wurden. Als der einfachste Aldehyd, der Formaldehyd, leicht zugänglich geworden war, wurde auch er 1889[28] zur Farbstoffbildung als geeignet herangezogen. Er gibt mit dem m-Toluylendiamin das Akridingelb. Die Bildung dieses Körpers verläuft über folgende Zwischenstufen: Der Formaldehyd kondensiert sich in saurer Lösung sehr leicht mit zwei Molekeln m-Toluylendiamin zu Tetraamidoditolylmethan[12] [27],



das unter Ammoniakspaltung und Ringschluß in ein Hydro-akridin übergeführt werden kann:



Dieses enthält zwei Wasserstoffe mehr als die Base des Akridingelb, es ist dessen Leukobase*) und geht durch Oxydation in jenes über[14])[27]).

Darstellung: Ullmann und Naef[12]) (s. auch [36]) lösen 12,5 g m-Toluylendiamin in einem Gemisch von 5 g konzentrierter Schwefelsäure (96%) und 40 ccm Wasser in der Wärme auf und setzen in das zu einem dicken Kristallbrei von Toluylendiaminsulfat erstarrte Gemisch 3,77 g Formaldehyd, 39,8 %ig, verdünnt mit 10 ccm Wasser, unter Rühren bei etwa 60° hinzu. Die Kristalle gehen sofort wieder in Lösung und nach einigen Augenblicken beginnt die Ausscheidung von silberglänzenden Nadeln des schwefelsauren Salzes von Tetraaminoditolylmethan. Nach dem Erkalten wird dasselbe filtriert und mit etwas kaltem Wasser gewaschen. In der braun gefärbten Mutterlauge befinden sich bei gut geleiteter Operation nur Spuren einer dunklen harzigen Substanz. Das noch feuchte Sulfat wird durch Verreiben mit Ammoniak und gelindes Erwärmen in die Base übergeführt. Ausbeute an Tetraaminoditolylmethan 11,5—12 g.

Die Aufarbeitung zum Farbstoff kann mit der freien Base oder direkt mit dem Sulfat vorgenommen werden. Nach dem Originalpatent[28]) erhitzt man das Sulfat (etwa 35 kg) mehrere Stunden zusammen mit 90 kg konz. Salzsäure und 270 l Wasser in einem Autoklaven auf 150°. Nach dem Erkalten und Öffnen wird die schwach rotgelb gefärbte Flüssigkeit zur Oxydation in der Wärme so lange mit Eisenchloridlösung versetzt, als sich noch Kristalle des Farbstoffes abscheiden. Sie werden abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure eisenfrei gewaschen. Die Oxydation kann auch mit Bichromat, salpetriger Säure, Luft-Sauerstoff vorgenommen werden.

C. Haase[15]) verarbeitet im Gegensatz zu vorstehendem die freie Base des Tetraaminoditolylmethans. 3 g davon werden mit 10 g konzentrierter Salzsäure und 60 ccm Wasser im Autoklaven während 2 Stunden unter 5 Atmosphären Druck erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Autoklaveninhalt, eine braune Lösung, filtriert und zu der zum Sieden erhitzten Flüssigkeit zur Oxydation der intermediär gebildeten Leukoverbindung Eisenchloridlösung so lange hinzugefügt, als noch Fällung gelber Kristalle des Akridin-Eisen-Doppelsalzes stattfindet. Letzteres wird nach dem Abfiltrieren wieder in kochendem Wasser gelöst. Durch allmähliches Zugeben verdünnter Salzsäure wird das Eisensalz zerlegt und das Chlorhydrat in orangegelben Nadeln abgeschieden.

---

*) S. S. 39, Anm.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Schließlich möge noch eine praktisch erprobte Herstellungsangabe folgen: 26 g m-Toluylendiamin werden in 400 ccm einer 2½proz. Schwefelsäure gelöst, dann wird die Flüssigkeit, die nicht sauer reagieren soll, bei etwa 20° mit 7,5 g einer 30proz. Formaldehydlösung versetzt. Das Tetraaminoditolylmethan beginnt bald auszukristallisieren. Der dicke Kristallbrei wird filtriert. Auf dem Filter verbleiben nach Auswaschen mit kaltem Wasser nicht ganz 30 g Substanz. 6 g davon werden in 48 ccm 12proz. Salzsäure gelöst und in einem Silberautoklaven 6 Stunden auf 150° gehalten. Dann wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat kann vernachlässigt werden, der Niederschlag wird durch Zusatz von Wasser zum größten Teil in Lösung gebracht und bei beiläufig 50° solange mit einer 20proz. Eisenchloridlösung versetzt, bis sich die Abscheidung nicht mehr vermehrt, was nach Zusatz von etwa 300 ccm der Fall ist. Sie wird abgesaugt und mit 5proz. Salzsäure gewaschen, bis rotes Blutlaugensalz keine Blaufärbung mehr ergibt. Schließlich wird aus $^4/_5$—1 l Wasser umkristallisiert.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Chlorhydrat, in der Technik als Akridingelb bekannt, ist im Wasser verhältnismäßig schwer löslich[35]) [38]), löst sich jedoch in heißem Wasser leicht mit orangegelber Farbe. Alkohol nimmt den Farbstoff sehr schwer auf, die Lösung ist gelb. Sowohl die wässerige, selbst die sehr stark verdünnte, nur noch schwach gelb gefärbte Lösung, wie die Lösung in Alkohol zeigen grüne Fluoreszenz[13]). Der Farbstoff färbt tannierte Baumwolle gelb an[35]).

Optisches Verhalten[16]): Die wässerige Lösung zeigt ein kräftiges Farbstoffband mit Maximum bei 430 mμ (etwa 455 mμ, Colour Index), an welches sich ein Licht durchlassendes Band mit dem Maximum von etwa 350 mμ anschließt, auf das totale Absorption folgt.

Die freie Farbbase wird aus dem Chlorhydrat durch Erwärmen mit Natronlauge erhalten[15]). Sie ist, mit Natronlauge gefällt, fast farblos[35]), aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie in gelben Täfelchen, welche oberhalb 300° schmelzen[15]). Sie ist in Alkohol, Aceton und Pyridin leicht löslich, schwer löslich in heißem Wasser, Benzol, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Äther und Ligroin*), in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz[15]).

---

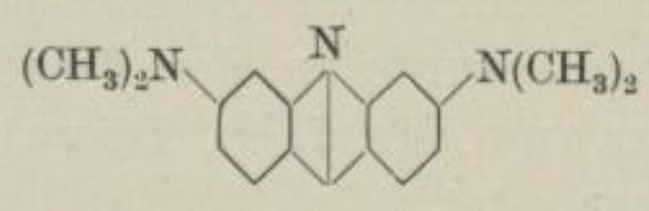
*) Die Angaben stimmen mit älteren[13]) nicht ganz überein.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Gegenüber der Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats werden in einem Patent der Elberfelder Farbenfabriken[38]) die Salze der Fettsäuren als leicht löslich empfohlen. Das Patent führt im besonderen die Ameisensäure, die Essigsäure, die Propionsäure, die Buttersäure, die Valeriansäure, dann aber auch die Glykolsäure und Milchsäure an. Die Salze werden aus der freien Base und Säure oder aus dem Chlorhydrat der Base mit dem Salz (z. B. dem Na-Salz) der gewünschten Säure gewonnen.

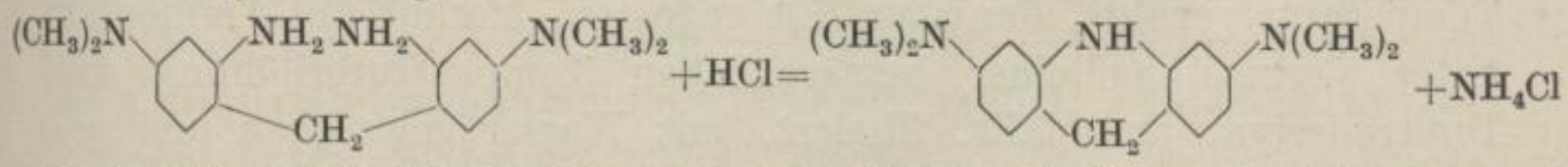
4. Akridinorange (Akridinorange NO, Rhodulinorange)

3,6-Tetramethyldiaminoakridin als Zinkchlorid-Doppelsalz.

$C_{17}H_{19}N_3$ 

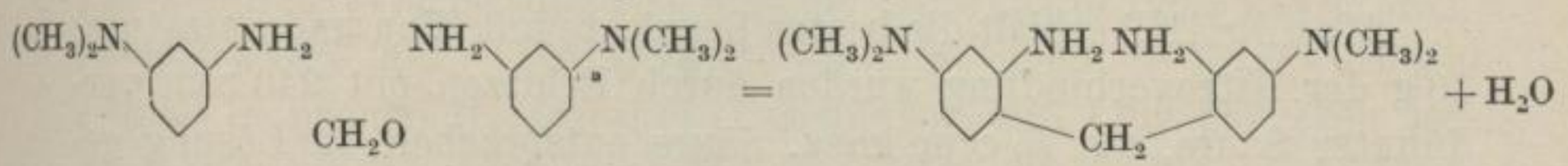
Eine Anzahl von Patenten gelangt durch Methylierung der Aminogruppen in Akridinfarbstoffen zu tiefer gefärbten Körpern. Auch im Akridingelb[13]) [31]) [36]) ist auf diese Weise der Farbton gegen das Orange verschoben worden. Die Darstellung des Akridinoranges, eines 3,6-Diaminoakridins mit vollkommen methylierten Aminogruppen, die von A. Leonhard & Co. 1889 zum Patent[29]) angemeldet worden ist, geht dagegen den Weg der direkten Synthese.

Es wird entsprechend dem Akridingelb als Leukobase aus dem Tetramethyltetraamino-diphenylmethan durch Ammoniakabspaltung und Ringschluß gewonnen:



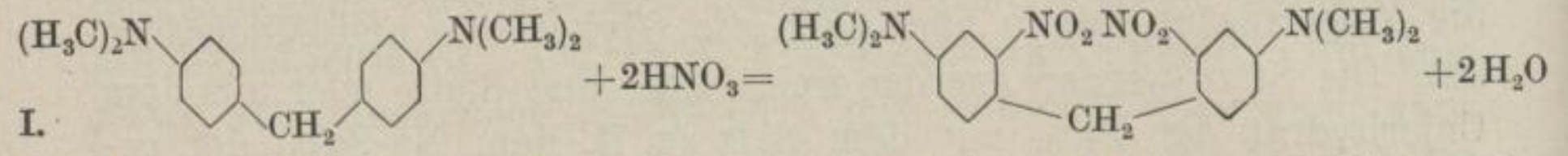
und geht durch Aboxydieren von zwei Wasserstoffen in die Farbbase über.

Zum Tetramethyl-tetraamino-diphenylmethan selbst kann man auf mehrfachem Wege gelangen. Es kann, analog dem entsprechenden Zwischenprodukt des Akridingelbs aus Formaldehyd und m-Aminodimethylanilin erzeugt werden:

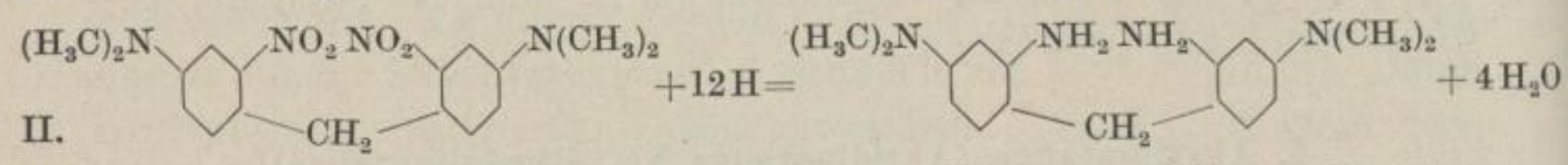


Diese Möglichkeit ist in dem ersten Patent[29]) angedeutet, in einem späteren Patent[31]) ist der Formaldehyd durch Ameisensäure oder durch ein Gemisch von Glyzerin und Oxalsäure, aus dem Ameisensäure gebildet wird, ersetzt.

Es ist aber vorteilhafter[21]), das Tetramethyl-tetraaminodiphenylmethan durch Reduktion des Dinitro-tetramethyldiaminodiphenylmethans zu gewinnen, das selber durch Nitrieren des in den Farbenfabriken gangbaren Tetramethyldiaminodiphenylmethans entsteht.



I.



II.

Dieser Weg findet sich in einem Patent[30]) vorgezeichnet, das den Zwischenkörper allerdings für andere Zwecke benötigt. Die Herstellung des Akridinoranges wurde in der Folgezeit von Pinnow[10]) Biehringer[11]), Ullmann u. Marié[13]), Duval[19]) und Moudgill[21]) abgeändert und ausgearbeitet.

Darstellung: Die Nitrierung (I) erfolgt mit einem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure[10]) [29]) oder Salpeter und Schwefelsäure [13]) [19]) [21]).

Es sei die Angabe von Ullmann und Marié[13]) wiedergegeben, die 98 % der theoretischen Ausbeute erhielten: 50 g Tetramethyldiaminodiphenylmethan wurden in 100 g konz. Schwefelsäure gelöst und bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur mit einer Lösung von 39,8 g Kalisalpeter in 150 g konz. Schwefelsäure nitriert. Das Reaktionsprodukt wurde noch etwa 3—4 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur gerührt, dann auf Eis gegossen, hierauf mit Ammoniak unter Vermeidung einer beträchtlichen Temperaturerhöhung das Dinitroderivat ausgefällt, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Rohprodukt hatte einen Schmelzpunkt von 194°. Duval[19]) hält es für bequemer, die Menge der Schwefelsäure beträchtlich zu vermehren.

Die Reduktion (II) wird in dem Patent[28]) mit Zinkstaub vorgenommen. Man kann auch Zinn und Salzsäure [10]) [11]) [21]) oder Zinnchlorür[13]) verwenden.

Moudgill[21]) erhielt die besten Resultate mit Zinn und Salzsäure: 10 g der Nitroverbindung wurden durch Erhitzen mit 240 ccm verdünnter Säure, die 75 ccm konz. Säure entsprachen, in Lösung gebracht. Die Lösung wurde abgekühlt, Zinn nach und nach hinzugefügt, während die Temperatur unter 60° gehalten wurde. Die Reduktion wurde auf dem Wasserbade beendet, und dabei der Niederschlag, den das Reaktionsgemisch mit Natronlauge gab, zur Probe

auf die Vollendung der Reaktion auf seine Löslichkeit in Eisessig geprüft. Das unverbrauchte Zinn wurde abfiltriert, das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und ein Überschuß von Ätznatron zum klaren Filtrat zugesetzt. Die Ausbeute nach dem Umkristallisieren aus Weingeist betrug 42%, der Schmelzpunkt 142°.

Der Ringschluß wird nach dem ursprünglichen Patent[29]) bewerkstelligt, indem man 5 kg des oben erhaltenen Körpers mit 10 kg Salzsäure (30%) und 30 l Wasser in einem geeigneten Druckgefäß mehrere Stunden auf etwa 140° erhitzt. Nach dem Erkalten wird der Gefäßinhalt in Wasser, evtl. unter Zusatz von Säure, gelöst, und das Filtrat zur Verwandlung des Leukokörpers in die Zinkchloridverbindung des Farbstoffs mit Eisenchlorid- und Zinkchloridlösung versetzt. Statt Salzsäure kann man auch Schwefelsäure im offenen Gefäß verwenden. Die Methode ist von späteren Bearbeitern im wesentlichen beibehalten worden. Zur Oxydation wird auch Luft-Sauerstoff verwendet[11]) [29]).

Über die Oxydation gibt Moudgill[21]) folgende genauere Ausführungen, die zur Isolierung der freien Base führen: Die saure Lösung wurde in Wasser gegossen und wässerige Lösungen von einem Teil Zinkchlorid und zwei Teilen Eisenchlorid wurden zugesetzt. Beim Stehen schieden sich Kristalle des Zinksalzes der Base aus, sie wurden abfiltriert, wieder in Wasser gelöst und mit einem Überschuß von Natronlauge versetzt, worauf sich das niedergeschlagene Hydroxyd fast vollständig löste. Das Gemisch wurde mit Benzol extrahiert, die Base daraus wiedergewonnen und aus Benzol umkristallisiert.

Auch hier geben wir noch eine erprobte Darstellungsvorschrift: 30 g Dinitro-tetramethyldiaminodiphenylmethan werden in 150 ccm konzentrierter Salzsäure durch Erwärmen in Lösung gebracht. Man verdünnt auf 600 ccm und trägt bei +5° unter starkem Rühren nach und nach 40 g Zinkstaub ein, wobei man dafür sorgt, daß die Temperatur nicht über 10° steigt. Aus der filtrierten, farblosen Lösung wird das Tetramethyl-tetraaminodiphenylmethan mit einem Überschuß von Lauge gefällt, filtriert und mit Wasser gewaschen. Zur weiteren Verarbeitung löst man die Substanz in 1200 ccm 25proz. Schwefelsäure auf. Die Lösung wird in einem 2-Liter-Kolben solange konzentriert, bis ihre Temperatur auf 130° gestiegen ist, dann erkalten lassen und mit Wasser wieder auf ein Liter aufgefüllt. Sodann fällt man den Farbstoff durch eine Zinkchloridlösung, evtl. unter Zusatz von etwas Kochsalz, als Doppelverbindung aus, die abermals in Wasser gelöst, durch Lauge in die freie Base verwandelt

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wird. Diese wird wiederum abfiltriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und in Benzol gelöst. Schließlich wird der Farbstoff durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die benzolische Lösung als Chlorhydrat gefällt und im Exsikkator getrocknet.

Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Zinkchloriddoppelsalz, das sich im Handel befindet, zeichnet sich durch feurige Nuance, prächtige Fluoreszenz und Echtheit aus[11]). Es gibt mit Wasser oder Alkohol eine orangegelbe Lösung mit grüner Fluoreszenz, auf Salzsäurezusatz schlägt die Farbe der wässerigen Lösung in Rot um.

Die freie Base schmilzt bei 181°[21]) (bei 181—182°)[11]) und bildet gelbe Nadeln. Sie löst[11]) sich leicht in Wasser mit orangegelber Farbe, leicht in Weingeist, Aceton und heißem Benzol, schwer in heißem Ligroin, wenig in Petrolbenzin, und zwar mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit gelblicher Farbe und bläulichgrüner Fluoreszenz. In Säuren löst sich der Körper mit roter Farbe, auch die Färbung in konz. Schwefelsäure schlägt beim Verdünnen in Rot um.

Das Chlorhydrat[11]) fällt als flockiger, aus kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, wenn man die Base in wenig Alkohol löst, ätherische Salzsäure bis zur Rotfärbung und dann viel Äther zugibt. Es ist nach dem Trocknen im Exsikkator hygroskopisch.

Das Nitrat fällt man aus der Lösung des Chlorids durch Zusatz von Ammonnitrat. Es ist etwas farbschwächer als das Chlorid. Beide übertreffen das Zinkdoppelsalz an Reinheit und Farbe.

Literatur:

1. A. W. Hofmann, Jb. 1862, 346; C. 1863, 348.
2. A. W. Hofmann, B. 2, 378 (1869).
3. G. Gräbe, B. 12, 2241 (1879).
4. O. Fischer und G. Körner, B. 17, 203 (1884).
5. O. Fischer und G. Körner, A. 226, 175 (1884).
6. R. Anschütz, B. 17, 433 (1884).
7. Frdl. I, 156 (1888).
8. Frdl. II, 102 (1891).
9. A. Trillat und de Raczkowski, Cr. 114, 1024 (1892).
10. J. Pinnow, B. 27, 3161 (1894).
11. J. Biehringer, J. pr. 54, 217 (1896).
12. F. Ullmann und E. Naef, B. 33, 912 (1900).
13. F. Ullmann und A. Marić, B. 34, 4307 (1901).
14. Frdl. V, 373 (1901).
15. C. Haase, B. 36, 588 (1903).
16. E. Valenta, Phot. Korr. 40, 484 (1903).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

17. Frdl. VI, 456 (1904).
18. A. E. Dustan und J. Th. Hewitt, Soc. 89 482 (1906).
19. H. Duval, Bl. (4) 7, 527 (1910).
20. L. Benda, B. 45, 1787 (1912).
21. R. L. Moudgill, Soc. 121, 1506 (1922).
22. R. Zsigmondy, Z. f. physikal. Ch. 111 211 (1924).
23. Frdl. XIV, 784 (1926).
24. P. Fröhlich, Z. f. Physik 35, 193, (1926); II, 1943.
25. M. L. Dundon, Brit. J. Phot. 73, 748; C. 1927, I, 970.
26. W. Lewschin, Z. f. Physik 43, 230; C. 1927, II, 1127.

Patente.

27. D. R. P. 29 142 v. 1884, Ewer und Pick, Berlin; Frdl. I, 166.
28. D. R. P. 52 324 v. 1889, Leonhardt & Co., Mühlheim; Frdl. II, 109.
29. D. R. P. 59 179 v. 1889, Leonhardt; Frdl. III, 290.
30. D. R. P. 60 505 v. 1889, Gerber & Co., übertragen an Leonhardt; Frdl. III, 96.
31. D. R. P. 67 126 v. 1890, Leonhardt; Frdl. III, 292.
32. D. R. P. 79 703 v. 1894, Ges. f. chem. Industrie, Basel; Frdl. IV, 1044.
33. D. R. P. 94 951 v. 1897, Bad. An.- u. Sodafabrik; Frdl. V, 375.
34. D. R. P. 102 072 v. 1898, Zus.-Pat. zu 94 151, Frdl. V, 376.
35. D. R. P. 107 517 v. 1898, H. Terrisse und G. Darier, übertragen an Bad. An.- u. Sodafabrik, Genf; Frdl. V, 379.
36. D. R. P. 118 076 v. 1898, Zus.-Pat. zu 107 517; Frdl. VI, 480.
37. D. R. P. 129 479 v. 1900, Agfa; Frdl. VI, 473.
38. D. R. P. 140 848 v. 1902, Bayer; Frdl. VII, 324.
39. D. R. P. 347 819 v. 1920, Les Etablissements Poulenc Frères, Paris; Frdl. XIV, 799.

ferner:

40. J. M. Eder und E. Valenta, Phot. Korr. 1894, 230.
41. Eberhard-Gotha, Phot. Korr. 1896, 116.
42. D. R. P. 230412 v. 1910, L. Cassella u. Co., Frdl. X, 286.

VIII. Phthaleine (Triphenylmethanfarbstoffe).

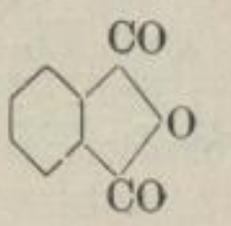
Die Phthaleine sind in mannigfacher Beziehung von außerordentlicher Bedeutung geworden und ihre Erforschung ist mit der Lösung vieler chemischer Probleme so enge verknüpft, daß sie zu den bekanntesten und am besten durchgearbeiteten organischen Körpern gehören. Sie sollen hier nur in ihren Hauptzügen besprochen werden; zur genaueren Information sei auf die organischen Hand- und Lehrbücher, sowie auf die bekannten Werke über die Chemie der organischen Farbstoffe verwiesen.

Die Phthaleine entstehen durch Kondensation von Phthalsäureanhydrid mit Phenolen und Aminophenolen. In ihrer Reihe stehen prächtig fluoreszierende Substanzen, und zwar das Fluoreszein und seine Abkömmlinge als saure auf der einen Seite, die Rhodamine

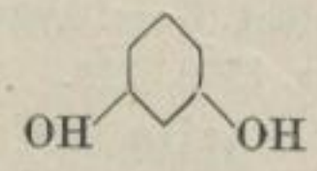
SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

als basische auf der anderen Seite. In beiden Untergruppen — besonders in der zuerst genannten — befinden sich zahlreiche zum Teil außerordentlich wichtige Sensibilisatoren.

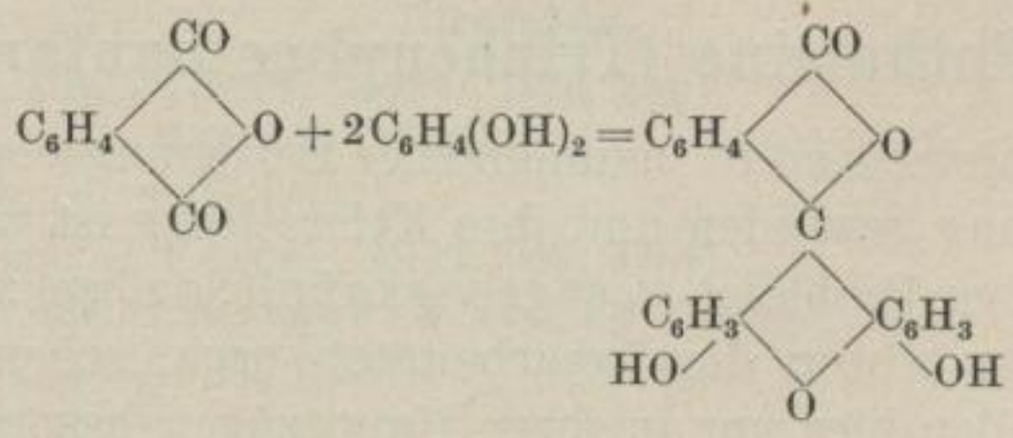
Das Fluoreszein ist von A. Baeyer[1]) im Jahre 1871 durch Erhitzen von Phthalsäureanhydrid mit Resorzin gewonnen und seine Fähigkeit, tierische Faser zu färben, erkannt worden. Caro, mit dem er es gemeinschaftlich bezüglich seiner färberischen Eigenschaften weiter bearbeitete, erhielt daraus 1873 durch Bromieren einen neuen schönen rosafarbenen Körper, dessen praktische Eignung als Farbstoff er voraussah. Er wurde bereits 1874 von der Badischen Anilin- und Sodafabrik unter dem Namen Eosin in den Handel gebracht[3]). Das Geheimnis seiner Darstellung ließ sich nicht wahren, da bereits 1874 A. W. Hofmann[2]) die Natur des Farbstoffes als eines Fluoreszeinderivates und den Weg seiner Gewinnung erkannte. Im Jahre 1875 wurde Waterhouse[30]) auf die gewaltige Empfindlichkeitssteigerung im Grün aufmerksam, die photographische Platten unter seinem Einfluß erfahren. Der Aufbau des Fluoreszeins wurde zum ersten Male von A. Baeyer[5]) im Jahre 1882 richtig gedeutet. Danach reagiert ein Molekül Phthalsäureanhydrid



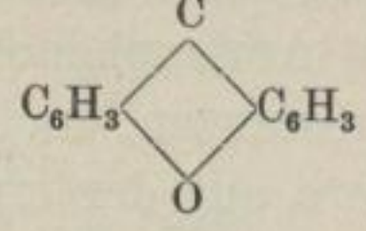
mit 2 Molekülen Resorzin



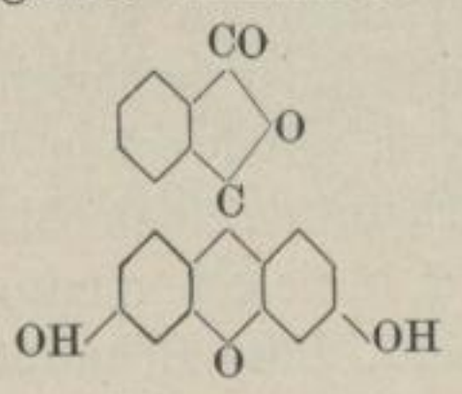
unter Wasseraustritt folgendermaßen:



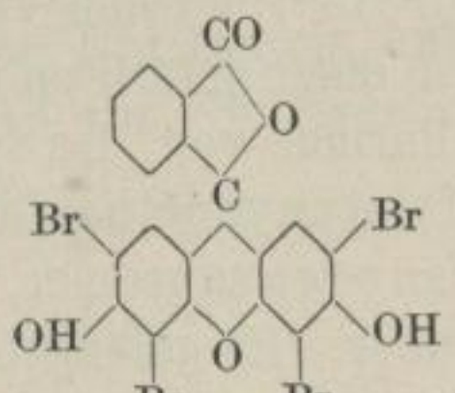
Das Fluoreszein wäre also als Dioxyderivat eines Körpers



aufzufassen, der gleichfalls von Baeyer[5]) synthetisch hergestellt und von Richard Meyer[8]) als Fluoran bezeichnet worden ist. Meyer hat dann, zum Teil gemeinsam mit H. Hoffmeyer, den Zusammenhang zwischen Fluoreszein und Fluoran experimentell bewiesen. Die Stellung des Sauerstoffatoms sowie der Hydroxylgruppen in den Benzolkernen wurde erst in den Jahren 1895 und 1896 von G. Heller[14]) und anderen[15]) [16]), und zwar zuerst am Eosin gleichzeitig mit der Stellung der Bromatome, festgestellt. Daraus ergaben sich folgende Konstitutionsformeln:

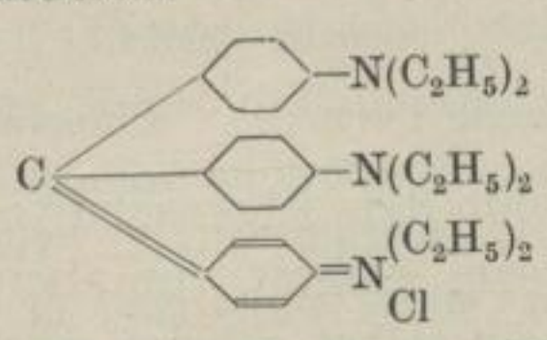


Fluoreszein

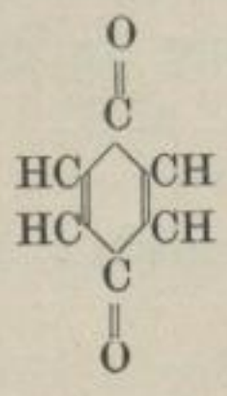


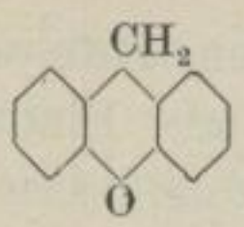
Eosin

Durch diese Formulierung erweisen sich die Phthaleine als Untergruppe der „Triphenylmethanfarbstoffe". Die Triphenylmethanfarbstoffe enthalten 3 Benzolringe, die an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden sind. Unter den eigentlichen Triphenylmethanfarbstoffen ist das Äthylviolett von E. Valenta als Sensibilisator empfohlen worden. Ihm kommt die Konstitution



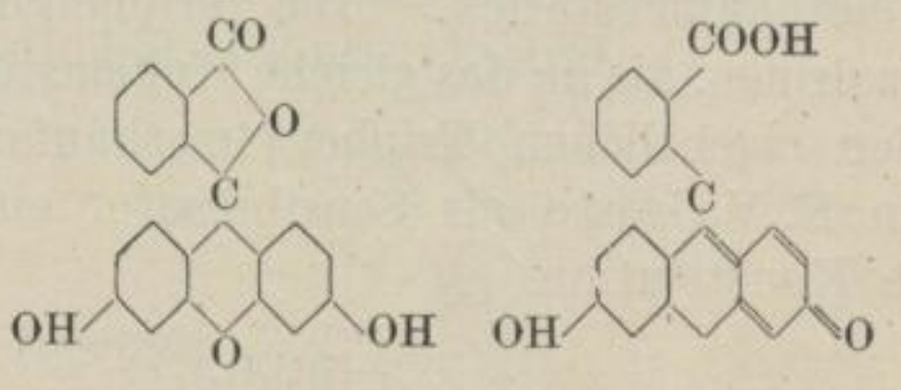
zu. Bei dieser Art der Formulierung erscheint in den Triphenylmethanfarbstoffen immer einer von den 3 Benzolringen chinoid*) gebaut. Vergleicht man damit die oben wiedergegebene Strukturformel des Fluoreszeins, so findet man die 3 Benzolkerne ebenfalls an das gleiche Kohlenstoffatom gebunden, aber zwei von ihnen durch ein Sauerstoffatom zu einem neuen Ringsystem geschlossen. Der einfachste Vertreter eines solchen Komplexes, das Xanthen,

*) D. h. mit der beim Chinon  angenommenen Valenzverteilung.



zeigt Fluoreszenz, und für das Zustandekommen der Fluoreszenz bei den Phthaleinen scheint die Gegenwart des Xanthenringes von Bedeutung zu sein.

Die Ähnlichkeit in der Struktur der Triphenylmethanfarbstoffe und Phthaleine führte zu einer Revision der Baeyerschen Formel. Schon 1892/93 [9]) [10]) [11]) wurden Vermutungen laut, daß in gewissen Phthaleinen, die in einer gefärbten und einer farblosen Form existieren, nur diese der Formel von Baeyer entsprechen könne, während jene analog den Triphenylmethanfarbstoffen einen chinoiden Bau zeige. Die beiden Formen seien tautomer, d. h. sie gehen mit größter Leichtigkeit ineinander über. Es gelang bald, diese Behauptung durch Darstellung gefärbter und ungefärbter Abkömmlinge auch bei Fluoreszein[12]) zu bestätigen. Für diese sind demnach folgende zwei Konstitutionsmöglichkeiten gegeben:



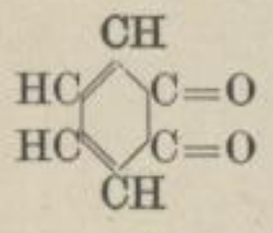
Benzoide Form Chinoide Form

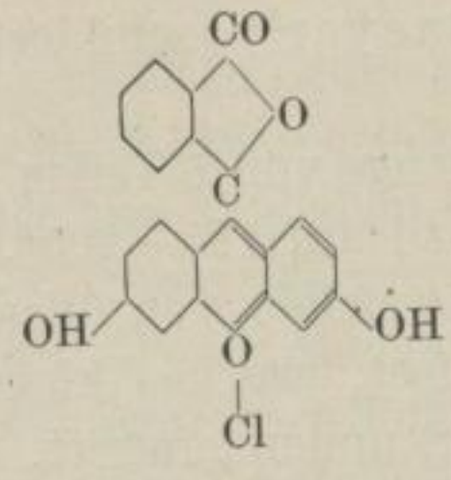
Beide Formeln stehen mit den Eigenschaften des Körpers im Einklang. Die chinoide Form kommt vor allem für die Alkalisalze in Betracht. Das Fluoreszein selbst scheint nach neueren Forschungen in mindestens zwei verschiedenen gefärbten Modifikationen erhältlich zu sein[17]) [21]). Auch von Eosin ist eine farblose Form[21]) isoliert worden.

Die Frage nach der Konstitution des Fluoreszeins wird noch dadurch verwickelt, daß salzartige Verbindungen des Farbstoffes mit Säuren aufgefunden wurden[20]). Diese lassen sich nur als sog. Oxoniumsalze (mit 4-wertigem basischen Sauerstoff) deuten, wobei gleichzeitig der eine Benzolring (in der Formel der rechte) orthochinoide*) Struktur annimmt, z. B.:

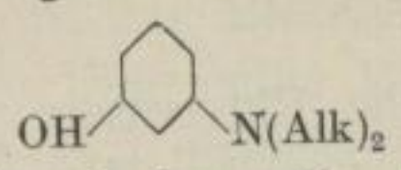
---

*) Das Orthochinon ist (im Gegensatz zu dem auf S. 105 Anm. wiedergegebenen Parachinon):

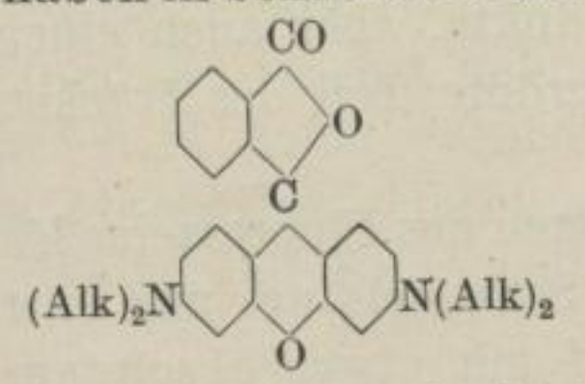




Die Auswirkung dieser Auffassung auf die Formulierung des freien Fluoreszeins sollen, da hier keine Einigkeit der Anschauungen herrscht, nicht weiter behandelt werden. Die Rhodamine unterscheiden sich von den Fluoreszeinen dadurch, daß zur Synthese statt des Resorzins substituierte m-Aminophenole



verwendet werden. Sie haben in benzoider Formulierung die Struktur:

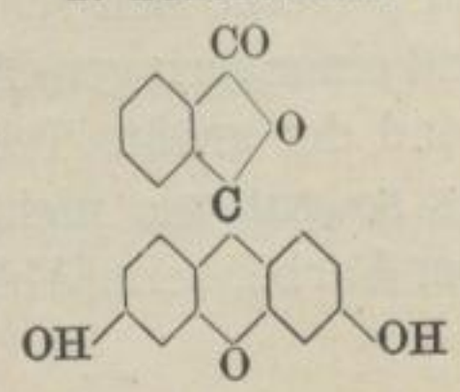


und sind im Gegensatz zum Fluoreszein basische Farbstoffe.

Die Sensibilisatoren dieser Klasse sind Säurefarbstoffe und dienen besonders in der Reproduktionstechnik zum Sensibilisieren von Bromsilber-Kollodiumemulsionen für Gelb und Grün, meist in Form ihrer Silbersalze. Die meisten Farbstoffe sensibilisieren Bromsilbergelatine nur in geringem Maße, finden aber ausgedehnte Anwendung zur Herstellung der grün-gelbempfindlichen Kollodiumemulsion. Für Bromsilbergelatine ist das Erythrosin der wichtigste Farbstoff dieser Reihe und der gebräuchlichste Sensibilisator für orthochromatische Trockenplatten (vgl. A. v. Hübl, Die Dreifarbenphotographie, III. Aufl., S. 117)*).

1. Fluoreszein.

$C_{20}H_{12}O_5$



*) Pinahandbuch, 10. erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre, S. 28.

Darstellung: A. Baeyer[3]) schildert die Herstellung etwa folgendermaßen:

Man erhitzt ein Gemenge von 5 Teilen Phthalsäureanhydrid und 7 Teilen Resorzin im Ölbad auf 195—200°. Nach einiger Zeit fängt die Masse an, durch Entweichen von Wasserdampf aufzuschäumen nnd schließlich wird sie fest, was bei kleineren Mengen nach 2—3, bei größeren nach 6—8 Stunden eintritt. Wenn das angewendete Resorzin rein ist, findet die Reaktion ganz glatt nach der Reaktionsgleichung*) statt, und es können beliebig große Mengen in Arbeit genommen werden, während unreines Resorzin oft große Mengen harziger Nebenprodukte liefert. Die Reaktion ist beendet, wenn die Masse trocken geworden ist; man zerkleinert sie nun und kocht sie mit Wasser aus.

Das so gewonnene rohe Fluoreszein wird darauf mit Alkohol gewaschen, welcher harzige, von den Verunreinigungen des Resorzins herrührende Nebenprodukte, aber auch einen Teil des Fluoreszeins auflöst, während der größte Teil des Rückstandes als rotes Pulver zurückbleibt.

Zum Umkristallisieren des Fluoreszeins löst man es in verdünnter Natronlauge, fällt mit Schwefelsäure und extrahiert mit Äther. Die ätherische Lösung wird mit etwas absolutem Alkohol versetzt und der Äther abdestilliert, worauf sich das Fluoreszein in dunkelroten Kristallkörnern und Krusten abscheidet. Nach dem D. R. P. 260 691[18]) verläuft die Kondensation bei Gegenwart von aromatischen Sulfosäuren (Benzol- oder Toluolsulfosäure) schon bei 120° fast quantitativ.

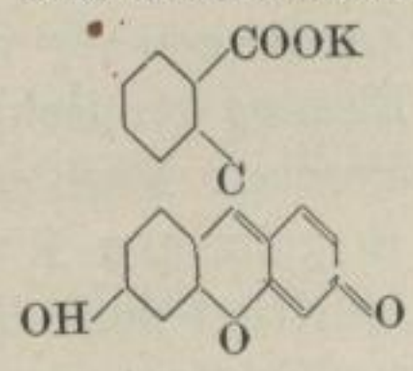
Physikalische und chemische Eigenschaften: Das Fluoreszein wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren als gelber, aus amorphen Flocken bestehender Niederschlag gefällt, der beim Erwärmen, beim Trocknen oder auch schon beim Stehen unter der Flüssigkeit sich in ein gelbrotes, feines kristallisiertes Pulver verwandelt. Es ist weder flüchtig noch unzersetzt schmelzbar. Beim Erhitzen bleibt es bis etwa 280° unverändert, fängt über 290° an, sich stark zu bräunen und zersetzt sich schließlich vollständig unter Entweichen von Wasser und einer geringen Menge brauner, aromatisch riechender Dämpfe, während der größte Teil als Kohle zurückbleibt. Im kaltem Wasser ist es so gut wie nicht löslich, in heißem sehr wenig, und zwar mit gelber Farbe, beim Abkühlen scheidet es sich in

*) S. S. 104.

gelben Flocken wieder ab. Es ist in Lauge leicht löslich. Auch Zusatz von Säure erhöht die Löslichkeit beträchtlich. Das frisch gefällte Fluoreszein ist in Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, das kristallisierte dagegen schwer und wird von diesen nur nach längerem Kochen in größerer Menge aufgenommen. Aus den heißen, konzentrierten Lösungen in Alkohol, Holzgeist und Azeton scheidet es sich in dunkelroten Kristallkörnern aus, während beim langsamen Verdunsten einer Lösung in Holzgeist hellgelbe prismatische Kristalle erhalten werden. Eisessig löst es in der Wärme ziemlich leicht, Benzol, Toluol, Choroform lösen es dagegen kaum[3]). Das verschiedene Aussehen des abgeschiedenen Fluoreszeins ist nach Orndorff und Hemmer[21]) auf das Bestehen zweier isomerer Modifikationen zurückzuführen. Eine gelbe Form entsteht durch Fällen einer alkalischen Lösung mit Essigsäure bei Zimmertemperatur, eine rote Form bei Siedehitze. Ganz rein schmilzt diese bei 314° bis 316° unter Zersetzung und ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, namentlich in Äther, weniger löslich als die gelbe Form. Die Lösung[3]) in Alkohol ist gelbrot mit grüner Fluoreszenz. Das Fluoreszein färbt Wolle und Seide gelb mit einem Stich ins Rötliche.

Es wird leicht nachgewiesen[20]), indem man zur ätherischen Lösung einen Tropfen konz. Salzsäure am Glasstab bringt. Es bildet sich sofort ein gelber Nebel und nach kurzer Zeit setzen sich gelbe Sternchen der Oxoniumverbindung*) am Glas an. Ebenso verhalten sich Brom- und Jodwasserstoffsäure.

Besonders stark zeigt sich die charakteristische Fluoreszenz, wenn man Fluoreszein in Lauge löst. Es reagiert dabei als einbasische Säure der chinoiden Form. Das Kaliumsalz hat demnach die Struktur:



Es ist als Uranin O im Handel. Das Natriumsalz trägt die Bezeichnung Uranin N prima.

Optisches Verhalten: Fluoreszein-Ammoniak hat in Alkohol (D = 0,849) ein Absorptionsmaximum bei 499 mμ, in Wasser liegt es bei 488 mμ[6]).

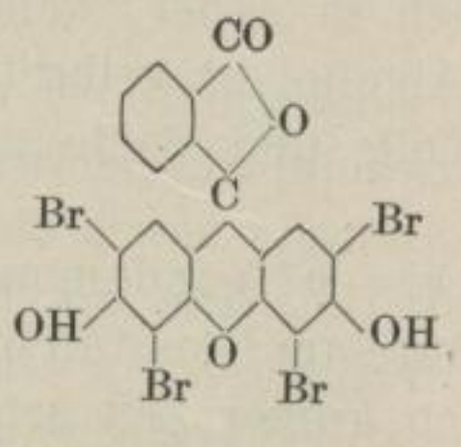
*) S. S. 106.

Für Uranin werden die Absorptionsmaxima in alkoholischer Lösung zu 506 mμ und 464 mμ, in Wasser zu 403 mμ und 461 mμ (nach dem Colour Index zu 452,4, 483,1 und 428,45 mμ) angegeben[19]).

An dieser Stelle wären auch die Höchster Marken Pinorthol I und II zu erwähnen, die nach dem Pinahandbuch, 10. Ausgabe, neben einem gelben Schirmfarbstoff zyaninartige Farbstoffe als Sensibilisatoren enthalten. Und zwar enthält Pinorthol I Pinachrom, Pinorthol II Pinazyanol. Beide Farbstoffe enthalten einen Zusatz von Uranin N prima, dem vielleicht die erwähnte Schirmwirkung zukommt. Während Pinorthol I der Platte eine ausgezeichnete Gelb-, Orange- und Grünempfindlichkeit neben mäßiger Rotempfindlichkeit verleiht, sensibilisiert Pinorthol II weniger für Grün, aber um so besser für Rot.

2. Eosin.

Unter Eosin schlechtweg versteht man das Tetrabromfluoreszein $C_{20}H_8O_5Br_4$



Nachdem dieser Farbstoff 1875 von Waterhouse[30]) als Grünsensibilisator erkannt war, wurde er wiederholt zur Sensibilisierung von Bromsilberkollodium verwendet. Die Franzosen Attout, gen. Tailfer, und Clayton wendeten ihn 1882 auf Bromsilbergelatine an.

Darstellung: Nach A. Baeyer[3]) wird ein Mol. Fluoreszein mit der vierfachen Menge Eisessig gemischt und eine 20 proz. Lösung von Brom in Eisessig hinzugesetzt. Nach einigem Stehen kristallisiert das Tetrabromfluoreszein in gelbroten Kristallen aus. Wählt man Alkohol als Lösungsmittel, so trägt man die berechnete Menge Brom unter Vermeidung zu starken Erhitzens in das Gemenge von Alkohol und Fluoreszein ein. Verfährt man dabei zu langsam, so kristallisiert das Dibrom-fluoreszein aus, welches sich dadurch der weiteren Einwirkung des Broms entzieht. Gereinigt wird das Tetrabromfluoreszein am besten durch Vermittlung des Kalisalzes. Aus der wässerigen Lösung des umkristallisierten Salzes fällt Mineralsäure das reine Tetrabrom-fluoreszein als rotgelben, amorphen Niederschlag. Dieser

wird getrocknet, zerrieben und durch längeres Kochen mit der 60-fachen Menge absoluten Alkohols gelöst. Man destilliert den Alkohol ab, bis reichliche Kristalle sich ausscheiden und läßt erkalten, wobei noch weitere Ausscheidung stattfindet. Oder man schüttelt die mit verdünnter Schwefelsäure versetzte Lösung des Tetrabromfluoreszein-kaliums mit Äther, welcher die frisch gefällte Substanz sehr leicht aufnimmt, destilliert einen Teil des Äthers ab und läßt verdunsten. (Eine neuere Darstellungsvorschrift s. [21]). Das Natriumsalz wird im großen erzeugt[4]). Man läßt in die Lösung von 1 kg Fluoreszein in 10 l Alkohol 1,1 kg Brom unter Umrühren in dünnem Strahl zufließen. Man fügt nun noch genau dieselbe Quantität Brom zu, wobei das gebildete Tetrabromfluoreszein sich abscheidet. Man wäscht dasselbe, nachdem die überstehende Flüssigkeit abgegossen ist, zunächst mit wenig Alkohol, dann mit Wasser aus, neutralisiert darauf die im Wasser verteilte Substanz mit Natronlauge und scheidet das gebildete Natronsalz aus der entstandenen Lösung durch Konzentrieren derselben ab.

Physikalische und chemische Eigenschaften[3]): Das kristallisierte Eosin ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich als das amorphe, die Lösung ist rotgelb und fluoresziert nicht, die geringste Spur von Alkali ruft aber eine gelbgrüne Fluoreszenz hervor. Im siedenden Eisessig ist es mit derselben Farbe sehr wenig löslich, in Chloroform und Benzol fast unlöslich. Im Wasser ist sowohl das kristallisierte wie das amorphe fast gar nicht löslich.

Aus Alkohol erhält man es mit Kristallalkohol. Es ist eine ziemlich starke zweibasische Säure. Die Salze werden durch Mineralsäuren zersetzt, durch Essigsäure aber nur unvollkommen.

Als Sensibilisatoren kommen die Alkalisalze verschieden stark bromierter Fluoreszeine in Betracht, und zwar:

Monobromfluoreszein-Natrium, als Textilfarbstoff unter dem Namen Eosin 6 G im Handel;

Dibrom-fluoreszein-Natrium, in Wirklichkeit das Kaliumsalz, im Handel als Eosin 3 G;

Tetrabrom-fluoreszein-Kalium (blau), im Handel als Eosin extra B A;

Tetrabrom-fluoreszein-Kalium (gelb), im Handel als Eosin A G, enthält eine Spur weniger Brom als Eosin extra B A, der Unterschied dürfte aber im wesentlichen nicht darauf beruhen, sondern auf einer anderen Stellung der Bromatome, die durch eine Verschiedenheit in der Bromierung hervorgerufen wird;

Tetrabrom-fluoreszein-Natrium (blau), im Handel als Eosin B N;

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Tetrabrom-fluoreszein-Natrium (gelb), im Handel als Eosin extra GN. Der Unterschied der beiden Natriumsalze beruht auf dem gleichen Umstande wie bei den Kaliumsalzen;

Das Äthyleosin*) oder Eosin spritlöslich, das ebenfalls als Sensibilisator erwähnt wird, ist der Äthylester des Eosins in Form des Kaliumsalzes.

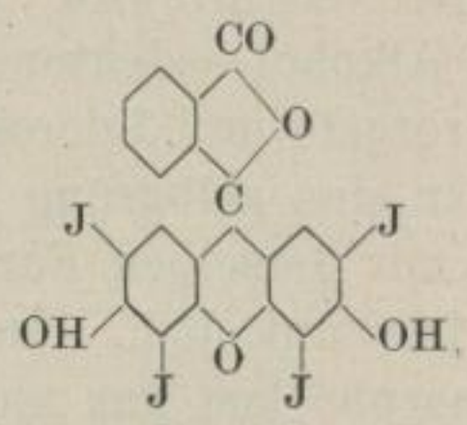
Optisches Verhalten: Das Eosin besitzt in Alkohol (D=0,849) ein Absorptionsmaximum bei 529 mμ, im Wasser bei 522 mμ[6]). An anderer Stelle[19]) werden für Eosin zwei Absorptionsmaxima angeführt, und zwar in Alkohol bei 528 mμ und 493,2 mμ, in Wasser bei 512,7 mμ und 483,2 mμ.

Das Eosin ist nach Eder**) dem Erythrosin im Dreifarbendruck manchmal vorzuziehen, weil es sich mehr auf die Wiedergabe des Grün allein beschränkt.

3. Erythrosin.

Tetrajodfluoreszein.

$C_{20}H_8O_5J_4$



Die Entdeckung der außerordentlich günstigen photodynamischen Wirkung des Erythrosin erfolgte im Jahre 1884 und ist das Verdienst J. M. Eders.

Um diesen Farbstoff darzustellen[4]), fügt man der alkalischen Fluoreszeinlösung eine verdünnte Jod-jodnatriumlösung zu und versetzt dann mit einer Säure, wodurch, da gleichzeitig Fluoreszein und Jod frei werden, das kristallisierte Tetrajodfluoreszein kirschrot sich abscheidet.

Durch Lösen desselben in Natron und Eindampfen dieser Lösung erhält man das fertige Handelsprodukt, ein gelbbraunes Pulver. Seine kirschrote Lösung wird im Gegensatz zu der des entsprechenden Bromderivates als nicht fluoreszierend beschrieben. Es führt auch den Namen Eosin bläulich und die Handelsbezeichnung Erythrosin B extra rein.

---

*) S. dieses Handb. I 1, S. 647.

**) Handbuch der Photographie, 5. Aufl., III. Teil, S. 174.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Optisches Verhalten: Das Absorptionsmaximum befindet sich in Alkohol (D = 0,849) bei 529 mμ, in Wasser bei 522 mμ[6]). Nach einer anderen Messung[19]), s. auch[34]), hat Erythrosin in Alkohol drei Maxima bei 550 mμ, 527,5 mμ und 489 mμ, in Wasser bei 547 mμ, 518,2 mμ und 485 mμ.

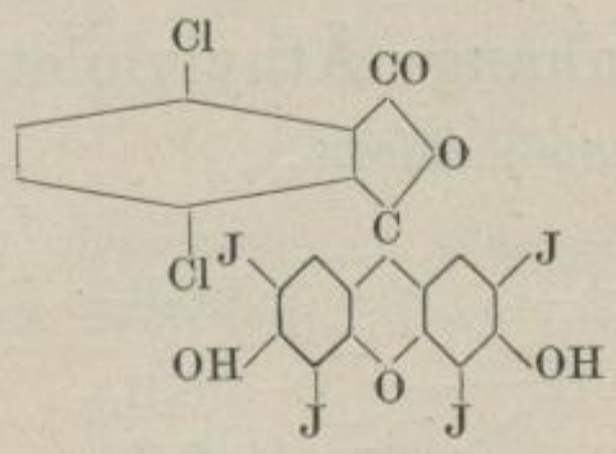
Das Erythrosin ist der wichtigste saure Sensibilisator und dient allgemein zur Herstellung orthochromatischer Platten. Die Empfindlichkeitssteigerung im Grüngelb ist nach Eder viermal so groß als beim Eosin. Die Rotempfindlichkeit fehlt. Das Dijod-fluoreszein, im Handel als Natriumsalz unter dem Namen Erythrosin 6 G, ist ebenso wie Eosin bisweilen vorzuziehen, wenn es vor allem auf die Wiedergabe des Grün ankommt*)[33]).

Ein Gemisch von Erythrosin B extra rein mit Rapidfiltergelb (Pulver) dient unter dem Namen Erythrosin Filtergelb zur Herstellung gelb-grün-empfindlicher Platten.

4. Rose bengale.

Dichlortetrajodfluoreszein.

$C_{19}H_6O_5Cl_2J_4$



Um zu Derivaten des Fluoreszeins zu gelangen, die im Rest der Phthalsäure substituiert sind, geht man von der bereits substituierten Phthalsäure aus. Dabei ist das Halogen an dieser Stelle von weniger Einfluß auf den Charakter des Farbstoffs als in den Resorzinringen.

Die Darstellung des Farbstoffs beschreibt Le Royer[7]). 1 Mol. Dichlorphthalsäurechlorid und 2 Mol. Resorzin wurden im Ölbad auf 200° erhitzt, bis die Wasserentwicklung völlig aufgehört hatte. Nach dem Erkalten wurde die Masse in Ammoniak gelöst, die filtrierte Lösung mit Salzsäure gefällt und der ausgeschiedene Körper aus Methylalkohol kristallisiert. Es setzte sich eine dunkelgefärbte Substanz ab, die nochmals in Ammoniak gelöst und wieder gefällt wurde. Der Niederschlag war gelb gefärbt. Er wurde im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was mehrere Tage dauerte.

*) S. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschrift. Halle 1927, S. 87, 88.

Zur Darstellung des Tetrajodkörpers wurde eine alkalische Lösung von Dichlorfluoreszein auf dem Wasserbade erwärmt, und mit einer Auflösung von Jod in verdünntem Kali versetzt, bis die für ersteres charakteristische Fluoreszenz verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde mit Salzsäure gefällt und die von der Lösung getrennte Fällung zur Entfernung von Jod mit einer Lösung von Jodkalium behandelt. Das so erhaltene Produkt liefert ein rötlich gelbes Pulver. Es enthält ein Molekül Kristallwasser.

In den Handel kommt das zweibasische Kaliumsalz, ein dunkelrotes Pulver, das sich in Wasser leicht mit kirschroter Farbe ohne Fluoreszenz löst und mit Salzsäure einen braunroten Niederschlag gibt. Das Natriumsalz führt die Handelsbezeichnung Rose Bengale A.

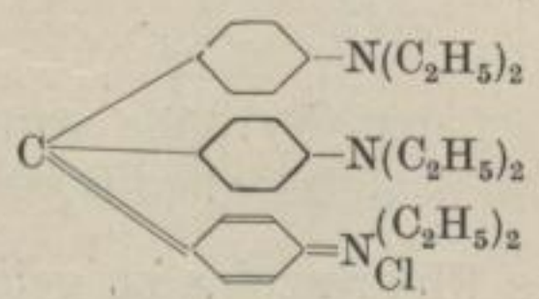
Optisches Verhalten: Die Absorptionsmaxima dieses Farbstoffs liegen im Wasser bei 549,5 mμ und 513 mμ, in Alkohol bei 560,3 mμ und 521,3 mμ[19]).

Auf seine photodynamische Wirkung[31])[32]) machte Hübl aufmerksam. Er sensibilisiert im Orange wie Erythrosin, doch ist die Gesamtempfindlichkeit der Platte sehr gering.

Anhang: Äthylviolett.

Hexaäthyl-pararosanilinchlorid.

$C_{31}H_{42}N_3Cl$

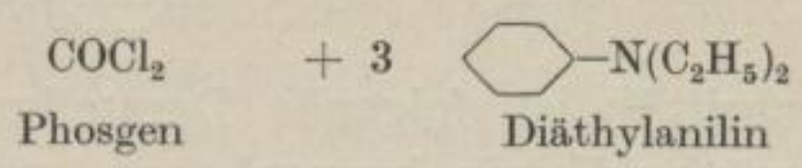


Im Anschluß an die Phthaleine soll das bereits erwähnte Äthylviolett besprochen werden, das zwar nicht zu der Phthaleinen, aber ebenso wie diese in die große Klasse der Triphenylmethan-Farbstoffe gehört. Das Äthylviolett ist ein Abkömmling des Pararosanilins,

welches, mit einem homologen Farbstoff gemischt, das altbekannte Fuchsin bildet; und zwar ist es, wie die oben angeführte Strukturformel zeigt, ein sechsfach äthyliertes Pararosanilin. Bedeutend eingehender als die äthylierten sind die methylierten Pararosaniline bearbeitet worden, die als Methylviolett und Kristallviolett in den

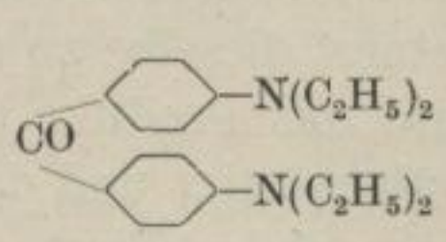
Handel kommen. An ihnen sowie an den aus ihnen durch Reduktion gewonnenen Leukoverbindungen*) ließ sich feststellen, daß je nach der angewandten Methode verschieden hoch methylierte Körper erhalten werden. Gelegentlich dieser Arbeiten wurden auch äthylierte Verbindungen erhalten[22]). Im Jahre 1883 ist dann die Badische Anilin- und Sodafabrik mit einer Reihe von Patenten hervorgetreten, in denen verschiedene Wege zur Darstellung des Äthylvioletts sowie anderer, ihm nahestehender Farbstoffe vorgezeichnet sind.

Der erste Weg[23]) besteht in der Umsetzung von Phosgen mit Diäthylanilin,

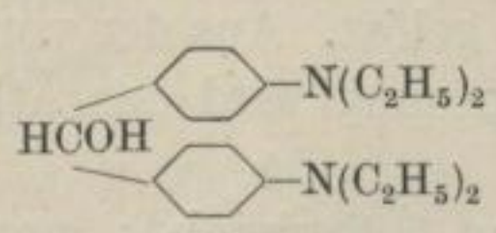


Phosgen — Diäthylanilin

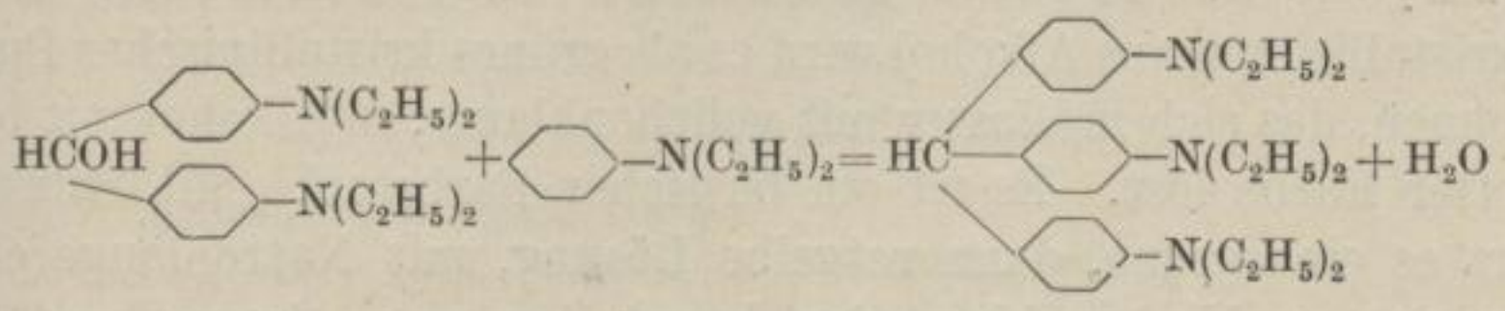
die aber nur bei Gegenwart energisch wirkender Kondensationsmittel, wie Aluminiumchlorid oder[26]) Zinkchlorid, bis zur Farbstoffbildung führt. Anderenfalls entsteht unter Beteiligung von nur zwei Diäthylanilin-Molekeln eine dem Michlerschen Keton (der entsprechenden Methylverbindung) analog gebaute Base, das Tetraäthyl-diaminobenzophenon,



das seinerseits auf zwei verschiedenen Wegen in den Farbstoff umgewandelt werden kann. Entweder[24]) wird es zum entsprechenden Benzhydrol



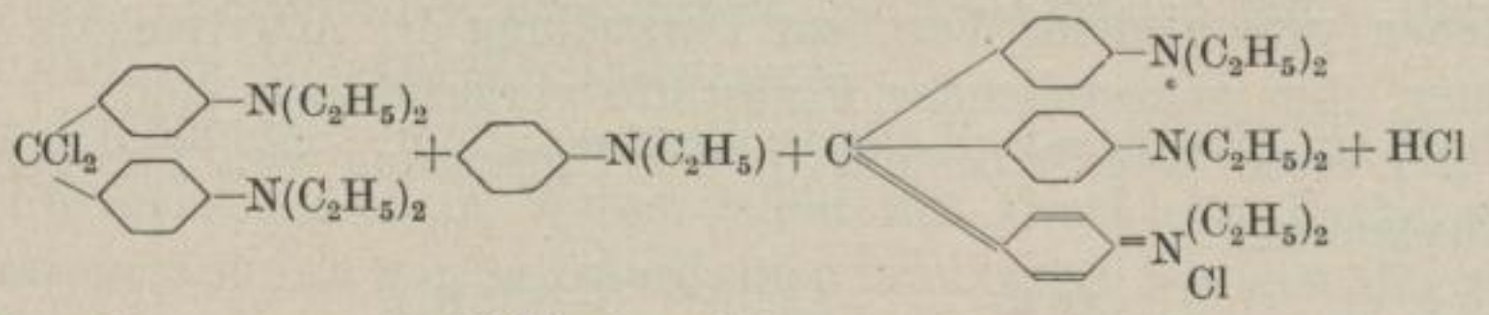
reduziert, dessen Salze bereits in der Kälte und schneller und vollständiger bei Wasserbadtemperatur auf das Diäthylanilin einwirken. Nach dieser Methode entsteht zunächst die Leukobase,



die erst durch Oxydation in den Farbstoff umgewandelt werden muß. Oder[25]) man bringt die Ketonbase selbst, das Tetraäthyl-diaminobenzophenon, in Gegenwart von Phosphortrichlorid mit dem

*) S. S. 39, Anm.

Diäthylanilin in Reaktion und gelangt so unmittelbar zum Farbstoff. Das Phosphortrichlorid läßt sich vorteilhaft durch Phosphoroxychlorid ersetzen. Ähnlich wie Phosphortrichlorid wirken Phosgen und andere ähnliche Halogenverbindungen. Diese Körper verwandeln das Keton vorübergehend in sein Haloidderivat, das weiter die Umsetzung mit dem Diäthylanilin eingeht:



Der Patentvorschrift[25]) ist folgende Darstellungsweise zu entnehmen: 2 kg Tetraäthyldiaminobenzophenon werden mit 3 kg Diäthylanilin gemischt und eine Lösung von 1 kg Phosphortrichlorid in 2 kg Diäthylanilin zugesetzt. Die Reaktion tritt sofort ein, die Mischung erwärmt sich und wird intensiv blau und dünnflüssig. Nach kurzer Zeit beginnt eine schnell fortschreitende Kristallisation in der Masse, und unter lebhafter, durch äußere Abkühlung zu mäßigender Wärmeentwicklung erstarrt dieselbe zu einem Kristallbrei. Nach mehrstündigem Stehen wird das Produkt in heißem Wasser gelöst, mit Natronlauge schwach übersättigt und das überschüssige Diäthylanilin im Wasserdampfstrom abdestilliert. Die rückständige Farbstoffmasse wird von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und in der zur Bildung ihres neutralen Chlorhydrats genau erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure heiß gelöst. Aus der von etwa unangegriffenem Keton heiß abfiltrierten Lösung wird das Äthylviolett durch Kochsalz amorph gefällt.

Schließlich kann das Äthylviolett noch durch gemeinsame Oxydation von Tetraäthyl-diaminodiphenylmethan und Diäthylanilin bei Gegenwart von Kupfersulfat erzeugt werden (Colour Index).

Physikalische und chemische Eigenschaften: Durch Umkristallisieren aus Alkohol wird es als grünes kristallinisches Pulver gewonnen, das sich in Wasser mit veilchenblauer, in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst. Es ist ein basischer Farbstoff. Mit Salzsäure liefert es eine grüne, dann rotgelbe Lösung, mit Natronlauge einen grauvioletten Niederschlag, der beim Erwärmen braun und ölig wird, mit konzentrierter Schwefelsäure eine braungelbe Lösung, die erst bei großer Verdünnung grün wird (Colour Index). Die Laugenfällung erhält man nach wiederholtem Umkristallisieren aus Äther oder rascher aus Ligroin (Siedegrenzen 50—100°) als farblosen

Körper vom Schmelzpunkt 136—137°. Es stellt dann die reine „Karbinolbase“ des Farbstoffes[28]) dar.

Das Äthylviolett aus Tetraäthyldiaminobenzophenon ist nicht einheitlich; es ist mit dem fünffach äthylierten Pararosanilin untermischt[28]).

Optisches Verhalten: Im Wasser absorbiert es bei 596,9 mμ und 546,5 mμ (Schultz, Farbstofftabellen 1914).

Das Äthylviolett wurde 1899 von Valenta als Sensibilisator erkannt. Es wurde früher häufig als Rotsensibilisator für Bromsilberkollodium benutzt. Jetzt ist es durch Pinazyanol und ähnliche Farbstoffe weit überholt, findet aber trotzdem noch in der Reproduktionstechnik Verwendung*).

Literatur.

1. A. Baeyer, B. 4, 555 (1871).
2. A. W. Hofmann, B. 8, 62 (1875).
3. A. Baeyer, A. 183, 1 (1876).
4. Bindschedler und Busch, Jb. 1878, 1184.
5. A. Baeyer, A. 212, 347 (1881).
6. J. M. Eder, Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien 1885.
7. Le Royer, A. 238, 350 (1887).
8. R. Meyer und H. Hoffmeyer, B. 25 1385 (1892).
9. A. Bernthsen, Chem. Ztg. 1892, 1956.
10. P. Friedländer, B. 26, 172 (1893).
11. P. Friedländer und A. Stange, B. 26, 2258 (1893).
12. R. Nietzki und P. Schröter, B. 28, 44 (1895).
13. R. Meyer, B. 28, 428 (1895).
14. G. Heller, B. 28, 312 (1895).
15. R. Meyer, B. 28, 1576 (1895).
16. R. Meyer und H. Meyer, B. 29, 2623 (1896).
17. H. v. Liebig, J. pr. (2) 85, 111, 258 (1912).
18. D. R. P. 360 691 v. 1920, Monsanto Chem. Works, St. Louis; Frdl. XIV, 719.
19. E. Adinolfi, R. A. L. 31 I, 461 (1922).
20. O. Fischer und M. Bollmann, J. pr. 104, 123 (1922).
21. W. R. Orndorff und A. J. Hemmer, Am. Soc. 49, 1272 (1927).

Literatur zum Äthylviolett.

22. A. W. Hofmann, B. 6, 352 (1873).
23. D. R. P. 26 016 v. 1883, Bad. An.- u. Sodafabrik; Frdl. I, 78.
24. D. R. P. 27 032 v. 1883, Bad. An.- u. Sodafabrik; Frdl. I, 75.
25. D. R. P. 27 789 v. 1883, Bad. An.- u. Sodafabrik; Frdl. I. 80.
26. D. R. P. 29 943 v. 1884, Zus. zu 26 016, Bad. An.- u. Sodafabrik; Frdl. I, 79.

*) Pinahandbuch, 10. erweiterte Ausgabe der Pinatypie-Broschüre, S. 30.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

27. D. R. P. 29 962 v. 1884, Zus. zu 27 789, Bad. An.- u. Sodafabrik; Frdl. I, 86.
28. E. Noelting und J. Saas, B. 46, 952 (1913).
29. W. C. Holmes, Ind. Eng. Chem. 17, 918 (1925).
30. Capt. Waterhouse, Phot. Mitt. 1876, 16.
31. v. Hübl, Phot. Korr. 1893, 216.
32. J. M. Eder und E. Valenta, Phot. Korr. 1894, 227.
33. E. König, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, II. Aufl., 1921.
34. L. Hirschler, Bioch. Z. 190, 411 (1927).

Abschluß.

Ein Überblick über die Zusammensetzung der photodynamisch wirksamen Farbstoffe gewährt ein äußerst mannigfaltiges Bild, besonders wenn man die in der Einleitung aufgezählten Sensibilisatoren hinzunimmt, die wegen unbefriedigender Wirkung oder sonst anhaftender Mängel heute nicht mehr in Gebrauch sind. Bei der großen Zahl der Farbstofftypen, die hier vertreten sind, kommt der Frage nach gemeinsamen strukturellen Merkmalen eine große Bedeutung für Theorie und Neuauffindung optischer Sensibilisatoren zu. Obwohl es höchst wahrscheinlich ist, daß ein derartiger Zusammenhang besteht, ist der bündige Nachweis dafür nicht erbracht. Auch stehen der Behandlung dieser Frage noch große Hindernisse im Wege. Unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete sind viel zu lückenhaft, die Gruppe der Sensibilisatoren ist nicht scharf umrissen, sondern bildet alle Übergangsstufen von den wirksamsten bis zu den photographisch unbrauchbaren Farbstoffen, und schließlich ist überhaupt die Beziehung zwischen färberischen Eigenschaften und chemischer Konstitution im Grunde nicht geklärt. Wir müssen uns daher hier damit begnügen, einige Hinweise zu geben, die als Arbeitshypothese wenigstens insoweit brauchbar sind, als sie eine große Zahl der heute bekannten Farbstoffe aus der Reihe der Sensibilisatoren ausscheiden. Dabei wollen wir den Begriff der Sensibilisatoren auf diejenigen Farbstoffe beschränken, die praktisch verwendbar sind. Unter diesen Voraussetzungen lassen sich einige Grundtypen aufstellen, auf die sich die Sensibilisatoren zurückführen lassen. Wir befinden uns dann auf dem Gebiet der photodynamisch wirksamen Stoffe ungefähr in der gleichen Lage wie bei den pharmakodynamisch wirksamen Substanzen. Auch hier hat man als bloße Arbeitshypothese einige Grundgruppierungen mit bestimmter pharmakologischer Wirksamkeit aufgestellt und sucht durch möglichst weitgehende Variation die gewünschte Wirkung bei einem Minimum an unliebsamen Nebenwirkungen zu erreichen.

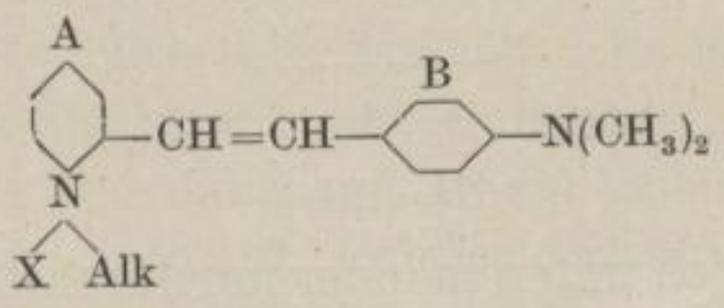
SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Vorweggenommen seien einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten, die bereits in der fünften Auflage dieses Handbuches*) angeführt sind: Die Farbstoffe müssen das Bromsilberkorn färben. Die Farbstoffe, welche kräftig sensibilisieren, sind auch alle sog. substantive Farbstoffe, d. h. sie färben die Substanzen unmittelbar und brauchen nicht durch andere Substanzen fixiert zu werden**). Wenn an der gleichen Stelle weiter behauptet wird: „Die Lichtechtheit oder Unechtheit, die Fluoreszenz der Farbstoffe sind ohne Einfluß auf die Sensibilisierung", so muß man heute hinzufügen: Die Entwicklung, die dieses Gebiet seitdem genommen hat, hat die fluoreszierenden und zum großen Teil auch lichtunechte Farbstoffe in den Vordergrund gestellt.

Auffallend ist, daß fast alle jetzt gebräuchlichen Sensibilisatoren der heterozyklischen Reihe angehören. Sie lassen sich in ihrer Gesamtheit auf folgende vier Grundtypen zurückführen, die wieder untereinander gewisse Beziehungen aufweisen.

Grundtypus I.

Typus des Pinaflavols:



(A bezeichnet die Pyridiniumkomponente, B bezeichnet die Aldehydkomponente.)

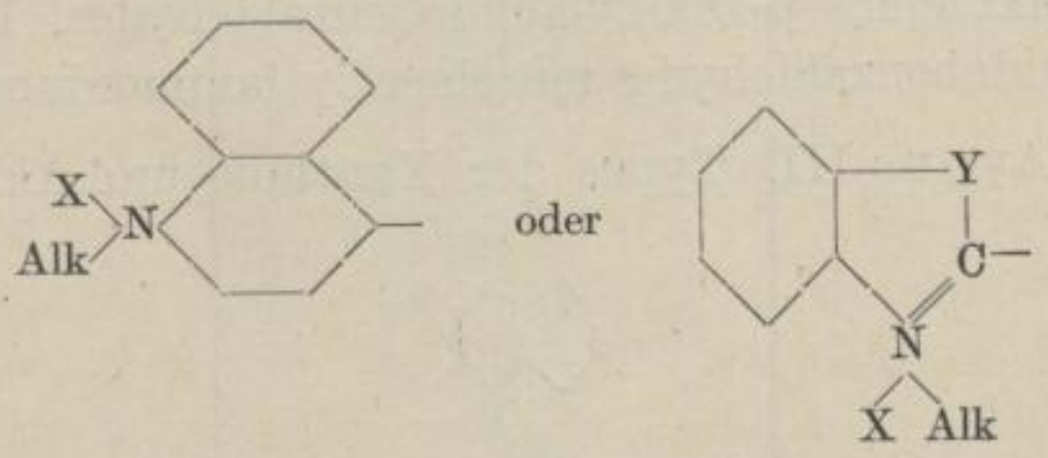
Grundtypus II.

Typus der zyaninartigen Farbstoffe:

$$A-(CH=CH)_n-CH=A'$$

Die Zahl n ist 0 oder 1.

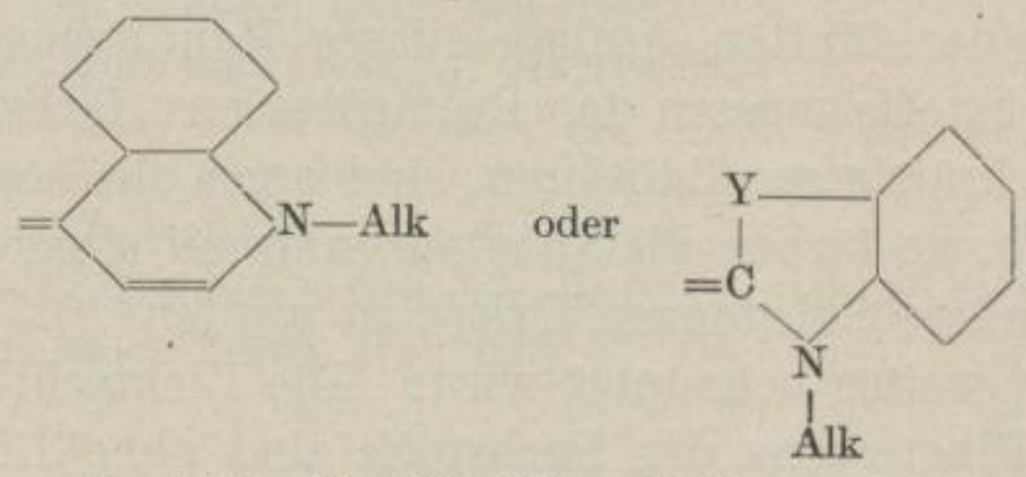
Das Zeichen A kann durch die Ringsysteme



*) 3. Teil, S. 153.

**) J. M. Eder, Sitz.-Ber. Kais. Akad. d. Wiss. 1884, Phot. Korr. 1894, 457.

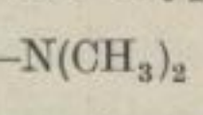
das Zeichen A′ durch die entsprechenden chinoiden Formen



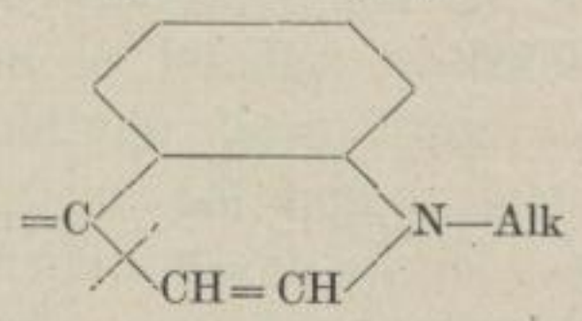
vertreten sein. Y steht für die Ringglieder $-CH=CH-$, $-C-$, $-O-$, $-S-$, usw.

Dieser Typus umfaßt die Zyanine, Isozyanine, Karbozyanine, Oxo-*), Thio-, Seleno- und Indozyanine und das Chinolinrot.

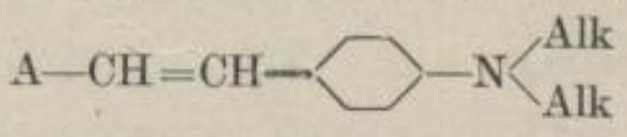
Die Beziehungen zwischen dem Grundtypus I und II werden augenfällig, wenn man im Schema des Typus II für A′| den Rest

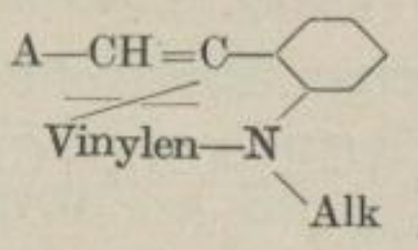


einführt. Man gelangt auf diese Weise zu einem Vertreter der Pinaflavolklasse. Dabei ist die Analogie des angegebenen Restes mit dem Rest



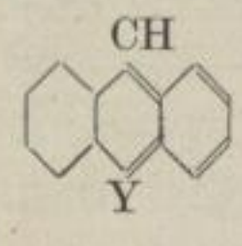
hervorzuheben, die sich untereinander nur durch die Stellung des Stickstoffatoms sowie durch den Ringschluß in dem einen Fall unterscheiden.

I. 

II. 

d. h. man kann im Sinne von W. König (s. S. 81) I. als Kondensationsprodukt eines p-Dialkylamidobenzaldehydes, II. als das eines o-Dialkylamidobenzaldehydes mit einer Cyclammoniumbase auffassen.

Grundtypus III. Typus der Xanthon- und Akridinfarbstoffe.

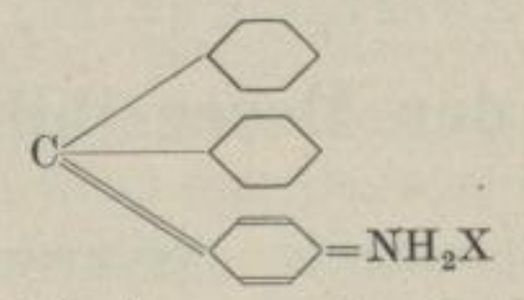


*) Das Sensibilisierungsvermögen der Oxozyanine ist nach verschiedenen Angaben sehr gering.

Setzen wir für Y = N, so gelangen wir zur Gruppe der Akridinfarbstoffe, ersetzen wir es durch vierwertigen Sauerstoff, so haben wir den Grundtypus der Phthaleine und Rhodamine, und zwar in der orthochinoiden Schreibweise, vor uns.

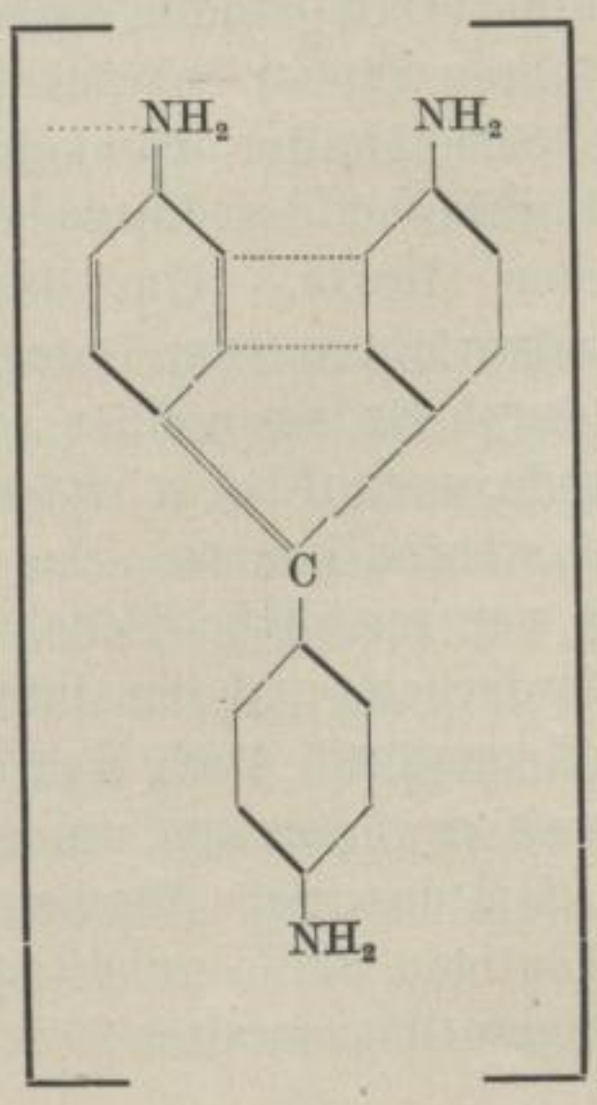
Grundtypus IV.

Als vierter Grundtypus wäre der Typus der Triphenylmethanfarbstoffe



anzuführen, von dem sich indes nur ein einziger Vertreter, das Äthylviolett, als Sensibilisator im Handel befindet.

Wir zitieren schließlich noch einige Sätze aus dem Werke von Fierz-David „Künstliche organische Farbstoffe“, Berlin 1926, S. 208, die auf die Möglichkeit eines strukturellen Zusammenhangs zwischen Gruppe III und IV hinweisen: „Hantzsch hat gezeigt, daß gewisse Derivate des Triphenylmethans sicher Karboniumfarbstoffe sind, wobei er immer (B 54, 2569, 2573; 1921) an der chinoiden Formel der Farbstoffe festhält. Es ist demnach möglich, die Tryphenylmethanfarbstoffe als Komplexe zu schreiben, wobei ein Kern chinoid ist und dabei mit einem anderen, nicht chinoiden, ein „inneres“ merichinoides Gebilde ergibt, welches der eigentliche Träger der intensiven Lichtabsorption wäre.“



Zweites Kapitel.

Chemie der Desensibilisatoren.

Die Kenntnis und praktische Auswertung jener Stoffe, die die Empfindlichkeit der photographischen Schicht gegen das Licht vermindern, der Desensibilisatoren, ist wesentlich jüngeren Datums, als die der Sensibilisatoren. Doch wurde das Bedürfnis nach einem Verfahren, das den Photographen instand setzt, die Entwicklung der Platte oder des Filmes bei gewöhnlicher Beleuchtung unter möglichster Vermeidung der Dunkelkammer durchzuführen, schon verhältnismäßig frühzeitig empfunden. Die Lösung des Problems erwies sich um so dringender, sobald es zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit der Platte, zur Einführung farbenempfindlicher Platten und schließlich zur Farbenphotographie kam.

Schon vor der Entdeckung des ersten wirklichen Desensibilisators hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Platte gegen die direkte Einwirkung gewöhnlichen Lichtes zu schützen [21]) [29][S. 11]). Ludwig in seinem Coxinverfahren (1903) und Lumière und Seyewetz in ihrem Chrysosulfitverfahren (1904) entwickelten in einer gefärbten Lösung, die die rote Scheibe der Dunkelkammerlampe ersetzte, und aus der das Bild während des Entwickelns naturgemäß nicht herausgenommen werden durfte. Um das Jahr 1910 meldete Freund [21]) das Aktinalverfahren zum Patente an, demzufolge das Bromsilber des Bildes durch Baden in einer Jodkaliumlösung in Jodsilber umgewandelt wurde, worauf bei schwachem Tages- oder hellem Lampenlicht entwickelt werden konnte. Das Verfahren litt an einer Reihe von Übeln: So war reichliche Belichtung und Verwendung starker Entwickler erforderlich, und das latente Bild wurde durch das Jodkalium zum Teil zerstört. Auch Renwick vermochte (1920) das Verfahren nicht soweit zu verbessern, um es brauchbar zu machen.

Lüppo-Cramer, dem das große Verdienst der Entdeckung der Desensibilisierung im heutigen Sinne unbestritten zukommt, machte seine ersten Beobachtungen 1901 an alten Lösungen von Entwicklern,

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wie des Amidols (2-4-Diamidophenol) [29][S. 13 u. 30]). Schon Mercier hatte über die Verzögerung des Entwicklungsvorganges in Amidol berichtet und, wenn ihm auch das Wesen der Wirkung unklar blieb, die Oxydation der Entwicklersubstanz als Ursache der Verlangsamung erkannt. Lumière und Seyewetz machten später, im Jahre 1907, ebenfalls auf die Empfindlichkeitsverringerung durch Entwicklerlösungen aufmerksam. Lüppo-Cramer beobachtete nun, daß alte Entwickler stärker desensibilisierten als frisch bereitete, ferner, daß einige von ihnen, die keine Desensibilisierung herbeiführten, diese Fähigkeit erwarben, wenn man das regelmäßig beigemischte oxydationshindernde Sulfit wegließ. Er glaubte daher, die wirksamen Körper unter den Oxydationsprodukten der Entwickler finden zu können. Weitere Erfahrungen führten ihn zu den Farbstoffen, bei denen, wie z. B. bei manchen älteren Sensibilisatoren, Empfindlichkeitsherabsetzung schon beobachtet worden war, und wie solche durch Oxydation der Entwicklersubstanzen entstehen. Lüppo-Cramer wandte sich nun an den bekannten Farben- und Photochemiker E. König in den Höchster Farbwerken mit der Bitte, ihm geeignete Substanzen zur Verfügung zu stellen. Die Vermutung, daß solche in erster Reihe unter den sog. „Chinonimidfarbstoffen“ zu suchen wären, lag um so näher, als man schon lange eine Anzahl von Farbstoffen, die durch Oxydation aromatischer Amidokörper, und zwar auch von p-Amidophenol, erhalten werden und zur Färbung von Pelzwaren Verwendung finden, als zur Chinonimidklasse zugehörig betrachtete. Unter den ersten Verbindungen, die er in dieser Richtung untersuchte, befand sich auch der rote Farbstoff „Phenosafranin“. Lüppo-Cramer erkannte (1920) seine enorme Desensibilisierungskraft und daneben noch die Fähigkeit, leicht schleiernde Negative klar zu halten.

Es ist nicht ohne Interesse, daß das Safranin, ein Gemisch von Homologen des Phenosafranins mit den gleichen photographischen Eigenschaften, ursprünglich den Sensibilisatoren zugezählt worden war [29][S. 38]). Tatsächlich macht es bei genügend langer Exposition die Platte stärker empfindlich gegen grünes Licht.

Auch andere Desenbilisatoren, wie z. B. das Oxydationsprodukt des Amidols[29][S. 38]), werden unter der gleichen Bedingung zu Sensibilisatoren. Verschiedene Desensibilisatoren, wie Methylviolett, Malachitgrün*), Methylgrün*), galten früher als Sensibilisatoren.

---

*) Eder, Handbuch der Photographie, V. Aufl., III. Teil, S. 189.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Umgekehrt vermag der Sensibilisator Isochinolinrot in der hohen Konzentration: 1 : 1000 die Rotempfindlichkeit einer Pinachromplatte vollkommen zu vernichten[167]). Vielleicht hängt diese Erscheinung mit der Beobachtung zusammen, daß Konzentrationssteigerung nur die Desensibilisierung, nicht aber auch die Sensibilisierung erhöht*). (Über weitere Wirkungen von Farbstoffgemischen s. [168]) [173]).

Die Entdeckung der desensibilisierenden Wirkung des Safranins wurde von vielen Fachzeitschriften geradezu enthusiastisch aufgenommen, und auch heute noch gehört dieser Körper zu den wenigen Desensibilisatoren des Handels. Die Möglichkeit einer Verwendung des Verfahrens erstreckte sich auch auf das Nachbargebiet der Röntgenphotographie [14]) [23]) [29[S. 168]]), denn die Empfindlichkeit der Platte wird durch die Gegenwart eines Desensibilisators wohl gegenüber sichtbaren Strahlen, aber fast gar nicht gegen X-Strahlen beeinträchtigt[14]). Der Photograph verwendet den Desensibilisator vor der Entwicklung im Vorbade oder als Zusatz zum Entwickler. Hat er auf die Platte eingewirkt, so kann die Entwicklung bei einer entsprechenden helleren Lichtquelle, selbst bei Kerzenlicht, durchgeführt, bzw. fortgesetzt werden.

Bei allen ausgezeichneten Eigenschaften haften dem Safranin einige Mängel[31]) an. Von einigen Seiten wird ihm vorgeworfen, daß es die Empfindlichkeit gegen blaues Licht nicht vollständig vernichte[56]), vor allem aber macht sich seine Färbekraft gegenüber der photographischen Schicht, ferner den Fingern und Nägeln des Arbeitenden beim Gebrauche in unerwünschter Weise geltend. Und obwohl der erste Vorwurf bei der roten oder gelben Dunkelkammerbeleuchtung in der Praxis[58]) gegenstandslos ist und die Anfärbung wenigstens für Platten keine besondere Schädigung bedeutet und verhältnismäßig leicht entfernt werden kann, so stand gerade der zweite Umstand der Verbreitung des Verfahrens vielfach im Wege. Während auf der einen Seite eine größere Anzahl von meist minderwertigen Ersatzpräparaten für das Phenosafranin in den Handel gebracht wurde, war man auf der anderen Seite bemüht, neue, gleich- oder höherwertige Präparate aufzufinden. An bekannten Farbstoffen wurden systematische Prüfungen angestellt, die zumindestens zeigten, daß sich unter ihnen zahlreiche Substanzen mit desensibilisierenden Eigenschaften befanden. Es eröffnete sich aber auch die

*) Eder, Handbuch der Photographie, VI. Aufl., Bd. 2, I. Teil, S. 724ff.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Aussicht darauf, neue Körper von der angestrebten Wirkung zu erzeugen, als Schuloff in der Gruppe des Pinaflavols, bzw. des Pinakryptols, fand, daß Sensibilisatoren durch geringfügige Änderungen ihres chemischen Baues in Desensibilisatoren verwandelt werden können. Und wenn eine Prognose auch nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit gestellt werden kann, und die experimentelle Erprobung das entscheidende Wort zu sprechen hat, so war es nun doch möglich, durch ein planmäßiges Vorgehen bei der Synthese auf Desensibilisatoren hinzuarbeiten[31]). Besonders Homolka, E. König und Schuloff in den Höchster Farbwerken, und neuerdings Hamer in der Ilford-Gesellschaft und andere haben auf diese Weise Theorie und Praxis der Desensibilisatoren reich gefördert. Vor allem galt es Stoffe zu finden, denen bei sonst gleichen Eigenschaften das starke Anfärbungsvermögen des Safranins fehlte. Das Pinakryptol, Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb verdanken diesen Bemühungen ihre Entdeckung.

Wie sich schon aus dem geschichtlichen Überblick ergibt, genügt das bloße Desensibilisierungsvermögen gegenüber der Bromsilbergelatine nicht, um einen Körper zum brauchbaren Desensibilisator zu machen. Es besteht vielmehr ein scharfer begrifflicher Unterschied zwischen einem Desensibilisator im theoretischen und im praktischen Sinne.

Theoretisch bezeichnet man alle diejenigen Körper als Desensibilisatoren, die die Empfindlichkeit einer photographischen Emulsion gegen das Licht stark vermindern. Um jedoch eine im theoretischen Sinne desensibilisierende Substanz auch für den praktischen Gebrauch verwendbar zu machen, muß eine Anzahl weiterer Forderungen [29 [S. 39]]) erfüllt sein, die im folgenden in beiläufiger Anlehnung an eine Arbeit von Hamer[126]) behandelt werden sollen. Diese Einschränkung ist aus dem Grunde erforderlich, weil es zahlreiche Substanzen gibt, die zwar kräftig desensibilisieren, aber infolge störender Nebenwirkungen, u. a. infolge Angreifens oder Zerstörung des negativen Bildes, starker Schleierbildung usw., einer praktischen Anwendung nicht fähig sind.

Die Prüfung auf das theoretische Desensibilisierungvermögen wird im übrigen so durchgeführt, daß man die photographische Schicht mit einer Lösung der zu prüfenden Substanz tränkt, neben einer nicht gefärbten Kontrollplatte exponiert und bei rotem Lichte entwickelt[85]).

Ein idealer Desensibilisator müßte folgenden Anforderungen gerecht werden:

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

1. Er darf das bereits vorhandene latente Bild nicht angreifen.
2. Die Empfindlichkeitsverringerung — entweder im Vorbade oder durch Zusatz zum Entwickler erzielt — soll nicht nur möglichst vollständig, sondern auch rasch erfolgen.
3. Man soll mit sehr verdünnten Lösungen sein Auslangen finden können, da sich sonst das Verfahren zu sehr verteuert.
4. Er soll nicht nur gewöhnliche, sondern auch farbenempfindliche (ortho- und panchromatische) Platten genügend unempfindlich machen.
5. Der Desensibilisator soll keinen Schleier erzeugen*).
6. Der Desensibilisator soll beständig sein, sich in fester Form oder Lösung längere Zeit aufbewahren lassen, ohne an Wirkung zu verlieren. (Manche dieser Stoffe sind lichtempfindlich.)
7. Er darf den Entwicklungsvorgang nicht stören, indem er die Zeitdauer der Entwicklung in unzukömmlicher Weise beschleunigt oder verzögert**).

---

*) Während das Safranin Schleierbildung verhindert, rufen andere Desensibilisatoren einen Schleier auf der photographischen Platte hervor. Bei einer großen Anzahl von Farbstoffen tritt diese Erscheinung so sehr in den Vordergrund, daß sich ihre theoretische Desensibilisierungswirkung nur auf dem Umwege der physikalischen Entwicklung nachweisen läßt[96]). Übrigens hängt die Verschleierung nicht vom Desensibilisator allein, sondern auch von der Art des Entwicklers ab und kann in manchen Fällen durch bestimmte Entwicklungsbedingungen vermieden werden. S. S. 336 ff. ds. Bd.

**) Eine gewisse Einwirkung auf die Entwicklungsgeschwindigkeit ist Regel. Es ist aber nicht überraschend, daß diese Substanzen, deren leichte Hydrierung zu sog. Leukoverbindungen sowohl nach der Oxydationstheorie von Lüppo-Cramer, wie nach der Hydrierungstheorie von Kögel (Eders Handbuch, VI. Aufl., Bd. II, 1. Teil, S. 686, 727 ff.) geradezu eine Vorbedingung für ihre desensibilisierende Wirkung ist, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Einwirkung von Entwicklersubstanzen auf Halogensilber katalytisch beeinflussen. Geht doch mit der leichten Reduzierbarkeit dieser Verbindungen eine leichte Oxydierbarkeit ihrer Leukoverbindungen unter Wiederherstellung des Ausgangskörpers in den meisten Fällen Hand in Hand.

Es ist daher erklärlich, daß infolge der in hohem Grade vorhandenen Umkehrbarkeit der Reaktion: Farbstoff $\longleftrightarrow$ Leukoverbindung die meisten Desensibilisatoren die Reduktionsgeschwindigkeit in dem einen oder anderen Sinne katalytisch beeinflussen oder mit anderen Worten das Reduktionspotential ändern, wobei diese Eigentümlichkeit wohl eine Folge ihrer charakteristischen, für das Zustandekommen der Desensibilisierung notwendigen Eigenschaften, für die Desensibilisierung selbst aber ohne Belang sein dürfte.

Für diese Annahme spricht u. a. der Umstand, daß selbst Sensibilisatoren die Entwicklungsgeschwindigkeit beeinflussen, außerdem aber auch manche andere photodynamisch indifferenten Farbstoffe.

Auch vermag ein und derselbe Desensibilisator je nach der Wahl des Entwicklers auf die Entwicklung beschleunigend oder verzögernd zu wirken. Beispielsweise ver-

8. Die Wirkung des Desensibilisators soll durch den Entwickler nicht beeinträchtigt werden. In der Regel ist es nicht die Entwicklersubstanz, sondern das dem Entwickler beigegebene Sulfit oder Alkali, die den Farbstoff ausflocken oder zerstören. Sulfit bildet mit vielen desensibilisierenden Farbstoffen farblose Lösungen und schwächt dabei auch die Desensibilisationskraft. Andere Farbstoffe flocken bei Zusatz zu gewissen Entwicklerlösungen aus und können dabei ihre Fähigkeit zu desensibilisieren einbüßen und außerdem zu Fleckenbildung Anlaß geben. Immerhin ist dieses Verhalten ein kleines Übel und kann durch Verwendung des Desensibilisators als Vorbad vermieden werden. Das gleiche gilt auch für manche gegen Sulfit empfindliche Desensibilisatoren*).
9. Schließlich soll der Desensibilisator womöglich farblos sein und, falls er es nicht ist, sich leicht aus Platte und Film auswaschen

zögern Safranin, Pinakryptolgrün und Indulinscharlach bei Verwendung von Brenzkatechin oder Metol kaum, beschleunigen aber stark bei Hydrochinon. Das Pinakryptol aus m-Nitrobenzaldehyd und Naphthochinaldin verzögert bei den beiden ersten stark und beschleunigt bei Hydrochinon. Das Pinakryptol aus p-Nitrobenzaldehyd verlangsamt viel weniger. Auch die betreffenden Chinaldinverbindungen üben in dieser Richtung einen schwächeren Einfluß aus. Sehr stark hängt die Verzögerung von der Art des Chinaldinsalzes ab, während es auf die Stärke der Desensibilisierung keine oder fast keine Wirkung hat. So besteht ein beträchtlicher Unterschied, je nachdem die Dimethyl- oder Diäthylsulfatverbindung, das Chlor-, Brom-, Jodmethylat oder -äthylat vorliegt. Die Entwicklungsbeschleunigung findet eine Parallele in der färberisch wichtigen Beschleunigung der Indigo-Reduktion durch die Gegenwart von Indulinscharlach, der, ähnlich wie Safranin, auch ein starker Desensibilisator aus der Gruppe der Azinfarbstoffe ist.

Wenn im übrigen im vorstehenden von einer katalytischen Beeinflussung der Reduktionsgeschwindigkeit gesprochen wird, so soll mit diesen Worten keineswegs eine Erklärung dieser Erscheinungen gegeben werden, sondern sie sollen nur die Zuordnung zu einer großen Zahl von empirischen Erfahrungstatsachen, die in der chemischen Wissenschaft als katalytische Vorgänge bezeichnet werden, deutlich machen. Wenn aber auch die Gesetze der katalytischen Vorgänge, wie sie hier vorliegen dürften, noch nicht genügend geklärt sind, so darf sich der Chemiker immerhin die Vorstellung machen, daß der in geringen Mengen vorhandene Katalysator von dem in großen Mengen vorhandenen Reduktionsmittel zuerst reduziert wird und dann seinerseits den zu reduzierenden Körper (hier Halogensilber) reduziert, wobei er selbst wieder in den Anfangszustand zurückversetzt wird. Dieses Spiel wiederholt sich, bis eine der Hauptsubstanzen verbraucht wird. Es werden also Zwischenreaktionen angenommen. Warum aber dieser Umweg schneller zum Ziele führt als der direkte Weg, ist eine ungeklärte Frage.

*) In einem Patente (D.R.P. 419179 von 1924) sucht im übrigen Hildebrand durch Wasserglas, Dextrin und ähnliche Mittel die Ausflockung zu verhindern. Vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Phot. R. 1926, 275.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lassen. In letzterem Falle muß allerdings der Nachteil in Kauf genommen werden, daß durch die wenn auch geringfügige Anfärbung der photographischen Schicht die Kontrolle der Entwicklung erschwert wird.

10. Er soll in Wasser ziemlich leicht löslich sein, so daß eine konzentriertere Vorratslösung bereitet werden kann.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß bisher kein Desensibilisator bekannt ist, der allen diesen Anforderungen gerecht wird, doch gibt es unter der außerordentlich großen Zahl von bisher aufgefundenen desensibilisierenden Substanzen immerhin einige, welche diese Bedingungen in so weitgehendem Maße erfüllen, daß sie beim photographischen Entwicklungsprozesse ausgezeichnete Dienste leisten.

Die Berücksichtigung dieser Forderungen soll auch für die mehr oder minder eingehende Besprechung und Gruppierung der einzelnen Desensibilisatoren maßgebend sein.

Die verschiedenen Deutungen, die der Desensibilisierungsprozeß gefunden hat, sollen am Schlusse dieser Abhandlung bearbeitet werden. Einleitend möge über einige wichtige Punkte dieses Problems noch folgendes gesagt sein.

Während bei den optischen Sensibilisatoren die Wirkung direkt mit dem Farbstoffcharakter verknüpft ist, ist es unter den Desensibilisatoren z. B. möglich und sogar erwünscht, Körper ohne ausgesprochene Farbstoffeigenschaften aufzufinden.

So ist es vorläufig noch eine offene Frage, ob Sensibilisation und Desensibilisation einander entgegengesetzte Vorgänge sind, oder ob man es nicht mit zwei Vorgängen essentiell verschiedener Art zu tun habe.

Ebenso harrt die Frage, ob der Desensibilisator gegenüber den verschiedenen Wellenlängen des Lichtes selektiv [82]) oder mehr oder weniger gleichmäßig reagiert[45]) [56]), noch der endgültigen Lösung. Der Unterschied in der verschiedenen Wirkung auf die einzelnen Spektralfarben, der bei Desensibilisatoren beobachtet worden ist, wird im zweiten Falle als Effekt einer gleichzeitigen optischen Sensibilisierung oder Absorption angesehen[45]). Demgegenüber macht es die Tatsache, daß Sensibilisatoren und Desensibilisatoren sehr oft derselben Körpergruppe angehören und vielfach auffallend ähnlich gebaut sind, nicht unwahrscheinlich, daß beide Vorgänge im Grunde auf dem gleichen Prinzip beruhen und sich nur graduell voneinander unterscheiden. So hat Lüppo-Cramer bei einer Reihe von Farbstoffen, die als Sensibilisatoren für Bromsilberemulsionen in Ver-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wendung sind, feststellen können, daß sie die Empfindlichkeit von Jodsilber teilweise enorm herabsetzen [29][S. 153]).

Eine Vorbedingung für das Zustandekommen der Desensibilisierung ist ohne Zweifel die Anfärbung des Bromsilberkornes[22]) [57]) [60]) [97]) [139]), oder, in der Sprache des Chemikers, das Bromsilber muß mit dem Farbstoffe eine gegenüber dem Lichte möglichst unempfindliche Adsorptionsverbindung eingehen, die sich allerdings bei der Mehrzahl der Desensibilisatoren durch Einwirken von Wasser allmählich mehr oder weniger weitgehend zersetzt. Darauf deutet unter vielem anderen die Tatsache, daß manche Desensibilisatoren vor der störenden Einwirkung des Alkalis oder des Sulfits des Entwicklers bewahrt werden[142]), sobald sie in die photographische Emulsion eingedrungen sind, daß diese Stoffe also trotz ihrer Unbeständigkeit gegen diese Agentien die Platte im Vorbade wirksam desensibilisieren. Auch wird die photographische Schicht von Phenosafranin weniger beeinflußt, wenn sie vorher durch Behandlung mit Chromsäure entkeimt worden ist[96]) [103]).

Wenn Pinakryptolgrün und Phenosafranin aus der Emulsion ausgewaschen werden[77]), so nimmt bei letzterem die Empfindlichkeit der Platte in höherem Maße zu, obwohl die Färbung stärker anhaftet. Die Desensibilisierungsfähigkeit ist eben durch die Anfärbung des Bromsilbers, die Plattenfarbe durch die Anfärbung der Gelatine bedingt.

Die Wirkung des adsorbierten Desensibilisators auf das Bromsilber besteht nach Lüppo-Cramer darin, daß er unter dem Einflusse des Lichtes die normale Schwärzung verhindert [29][S. 135]).

Sie ist wohl zu unterscheiden von der Filterwirkung, wie sie bei den alten Coxin- und Chrysosulfitverfahren ausgeübt wurde, bei denen die schützende Lösung die photochemisch wirksamen Strahlen absorbiert. Derartige Verfahren leiden unter dem Nachteile, daß die Platte während der Entwicklung immer von der intensiv gefärbten Flüssigkeit bedeckt bleiben muß, und dadurch ihre Beobachtung sehr erschwert wird.

Noch in neuester Zeit hat Binder[8]) [80]) [93]) [98]) die Kalium-Eisen-Verbindung des Brenzkatechins bei Gegenwart von Sulfit als Tageslichtentwickler namhaft gemacht, bei der sich die Schirmwirkung zu einer offenbar vorhandenen rein chemischen Wirkung addiert. Abgesehen von den angeführten Unzukömmlichkeiten wird der Entwickler bald unbrauchbar. Auch das von Garnotel[92]) empfohlene Juterot arbeitet nur als Lichtfilter und hat fast gar keine Desensibilisierungskraft[111]).

Diesen Präparaten gegenüber ist die echte Desensibilisation sicher keine Filterwirkung. Das Pinakryptolgelb ist noch in der Konzentration 1:5000 sehr wirksam, aber praktisch farblos[96]). Andere noch wirksamere Vertreter dieser Gruppe kann man mit Fug und Recht als ganz farblos bezeichnen.

Das Safranin[22]) desensibilisiert auch für die roten und violetten Strahlen, die es durchläßt, und seine violetten Verwandten üben trotz verschiedenem Absorptionsspektrum den gleichen Effekt aus.

Eine besonders unerwünschte Nebenwirkung vieler Desensibilisatoren ist die Bildung eines chemischen Schleiers. Obzwar zuerst bei den sensibilisierenden Isozyaninen beobachtet, macht sich diese Erscheinung gerade bei einigen desensibilisierenden Substanzen äußerst störend bemerkbar. Nach Lüppo-Cramer[83]) beschränkt sie sich auf basische Farbstoffe und tritt besonders intensiv bei einzelnen Farbstoffgruppen, wie den Thiazinen, auf[45]). In der Reihe der Sensibilisatoren wirken in dieser Richtung besonders stark bei nicht allzu großer Verdünnung das Pinaflavol und seine Verwandten[20]). Bei den Desensibilisatoren scheint die Schleierbildung mit der Empfindlichkeitsverringerung an sich nicht zusammen zu hängen*), denn bei längerem Auswaschen des Desensibilisators kehrt die Empfindlichkeit teilweise zurück, während die Schleierbildung erhalten bleibt[77]).

Doch halten die Verfasser auch hier, ähnlich wie bei der Beeinflussung der Entwicklungsgeschwindigkeit, einen gewissen Zusammenhang für wahrscheinlich; denn man muß es wohl für ausgeschlossen halten, daß diese Stoffe auf das Reduktionspotential ohne Einfluß wären. Es ist daher ganz gut möglich, daß sie auch solche Teile des Halogensilbers, die sonst der Reduktion nicht zugänglich sind, entwicklungsfähig machen. Man denke dabei an die gekoppelten Reaktionen, wie sie dem anorganischen und organischen Chemiker geläufig sind. Wie Mudrovčic[123]) ausführt, arbeiten Desensibilisatoren mit freien Aminogruppen ($-NH_2$) meist klar, Ersatz der Wasserstoffatome in ihnen durch Methyl- oder Äthylgruppen befördert die Verschleierung. Die Aufstellung aller solcher Regeln ist aber mit Vorsicht aufzunehmen und stößt immer auf Ausnahmen. So sind die Pinakryptole ohne Aminogruppen ausgezeichnete schleierfrei arbeitende Desensibilisatoren, während die dem Isophenosafranin (1,3-Diamido-N-phenylphenazoniumsalz) analogen, ebenfalls von Kehrmann zuerst hergestellten Thiazin- und Oxazinverbindungen

*) Eders Handbuch, VI. Aufl., Bd. II, 1. Teil, S. 688, 695.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bei äußerst kräftiger Desensibilisierungswirkung so stark schleiern, daß diese nur durch physikalische Entwicklung festgestellt werden kann.

Nach Eggert und Reitstötter[73]) arbeitet die Bromsilberemulsion bei Gegenwart des verschleiernden Desensibilisators Methylenblau etwa so, als ob jedes Bromsilberkorn, das den Farbstoff adsorbiert hat, entwicklungsfähig würde. Nach Lüppo-Cramer spielt dabei die Koagulation der Silberkeime durch die basischen Farbstoffe eine Rolle [29][S. 164]) [83]).

Die Widersprüche und Unklarheiten, die noch auf diesem Gebiete herrschen, treten besonders deutlich hervor, wenn man die Angaben über die einzelnen Desensibilisatoren miteinander vergleicht. Die Unstimmigkeiten zwischen den einzelnen Autoren rühren hier zum Teil daher, daß häufig Versuche nicht mit chemisch reinen Individuen, sondern mit voneinander verschiedenen, unreinen Handelsmarken vorgenommen wurden, die häufig Farbstoffgemische darstellen oder mit Zusätzen, wie Zucker, Dextrin, Salzen, versehen sind. Auch werden konstitutionell verschiedene Farbstoffe unter dem gleichen Namen in den Handel gebracht. Firmenbezeichnung und nähere Charakterisierung der Farbstoffmarke durch beigesetzte Buchstaben, die für die genaue Kenntnis der chemischen Zusammensetzung meistenteils unerläßlich sind, fehlen in vielen Abhandlungen. In solchen Fällen mußte sich unsere Wiedergabe naturgemäß auf die im Original vorgefundene nicht eindeutige Bezeichnung beschränken. Ferner ist das Plattenmaterial und die Versuchsanordnung auf das Resultat von größtem Einflusse, so daß Prüfungen nur unter Verwendung der gleichen Plattensorte und vergleichbaren, der Individualität des Farbstoffes angepaßten Versuchsbedingungen vorgenommen werden dürfen und dann nur mit dieser Einschränkung gelten.

Besonders große Unstimmigkeiten in der Bewertung der Desensibilisierungskraft zahlreicher Substanzen wurden dadurch herbeigeführt, daß von einigen Gewährsmännern die Prüfung in der Weise vorgenommen wurde, daß die Platte zuerst mit der zu prüfenden Substanz imprägniert und dann ihre Empfindlichkeit sensitometrisch bestimmt wurde*), während andere die Prüfung in der für die praktische Bewertung allein maßgebenden Weise durchführten, daß sie

*) Es wird daher im Grunde genommen bei dieser Prüfungsweise als ausschlaggebend für die Bewertung eines Desensibilisators das Verhältnis zwischen den Lichtmengen angenommen, die auf einer normalen und desensibilisierten Platte die gleiche Schwärzung hervorrufen[45]) [57]), d. h. ein Messungsresultat, das für die praktische Bewertung ganz ungenügend und unverläßlich ist.

die Platte erst nach ihrer Exposition der Einwirkung des Desensibilisators aussetzten[85]) und dann bei hellem Lichte entwickelten. So findet man z. B. in der Literatur eine Reihe von Prüfungsergebnissen angeführt, denen zufolge das unübertroffene Safranin weit hinter praktisch gänzlich ungenügenden Desensibilisatoren, wie z. B. Flavindulin und Nilblau 2B, zurückstünde[45]) [71]).

Im Hinblick auf die vorerwähnten bestehenden Unstimmigkeiten, welche sich in der Literatur betreffend die Desensibilisierungswirkung der einzelnen Desensibilisatoren finden, wird daher im folgenden in den meisten Fällen von einer exakten zahlenmäßigeu Bewertung abgesehen und nur eine beiläufige, naturgemäß in sehr unscharfen Grenzen sich haltende Qualitätsangabe gemacht werden.

I. Anorganische Desensibilisatoren.

Die Besprechung der anorganischen Desensibilisatoren kann kurz gehalten werden. Wir wollen uns dabei an die ausgezeichnete Zusammenstellung von Fr. Hamer[126]) halten. Die Stoffe sind größtenteils ausgesprochene Oxydationsmittel und greifen durchweg das photographische Bild an, sind also praktisch nicht verwendbar.

Die Wirkung einer Jodkaliumlösung wurde bereits bei der Besprechung des Freund'schen Verfahrens dargelegt. Nachzutragen ist, daß die gleiche Lösung bei genügend langer Belichtung auch als Sensibilisator wirken kann[72]).

Chromsäure allein [53]) oder im Vereine mit Schwefelsäure [113]) [130]) oder mit Bromkalium, desensibilisiert unter Zerstörung des Bildes. Auch Chromalaun und Kaliumchromat[22]) [112]) sollen, besonders bei Gegenwart von schwefliger Säure, Desensibilisatoren sein. Doch sind andererseits über die Wirkung des K_2CrO_4 und Kaliumbichromats[22]) [128]) die Stimmen geteilt[126]). Schwefelsäure soll für sich ebenfalls desensibilisieren[112]).

Zahlreiche andere anorganische Oxydationsmittel desensibilisieren unter der angeführten Schädigung. Hierher gehören Chlorwasser, Bromwasser, Jodwasser[22]), Persulfate[112]) [113]) [114]) [128]), die Salze des 3wertigen Eisens, des 2wertigen Kupfers[22]) [112]) und Quecksilbers[34]) [53]) [67]) [70]) [81]) [113]). Auch Urannitrat und Ammonmolybdat sind als Desensibilisatoren beschrieben[112]), weiters Jodsäure, während die Angaben über Permanganate einander widersprechen[112]) [113]) [130]).

Schließlich wären noch unter bestimmten Bedingungen Ferrozyankalium, Nitroprussidnatrium und Nitrite zu nennen[72]) [86]) [87]) [113]) [122]).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

In letzter Zeit wurde das Quecksilberzyanid ernstlich als Desensibilisator empfohlen[95]) [127]) [129]) [145]). Es soll sich auch für panchromatische Platten eignen, die Schleierbildung verhindern und mit den Entwicklern keine Niederschläge bilden. Die Zyanide des Kadmiums und Kobalts sollen etwas weniger wirksam sein. Die Überprüfung durch Lüppo-Cramer bestätigte im Großen und Ganzen diese Angaben[96]) [117]), doch bleibt $Hg(CN)_2$ in seiner Wirkung deutlich hinter dem Safranin zurück und zerstört das latente Bild, wenn auch weniger als Quecksilberchlorid[126]) [143]).

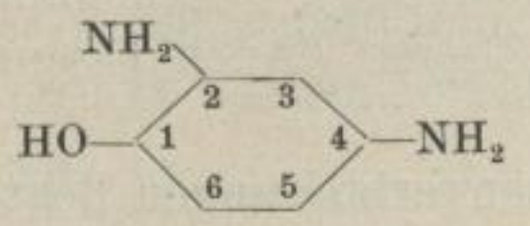
Natriumsulfit bewirkt in Konzentrationen, wie sie im Entwickler vorkommen, also zu 3,3 bis zu 15 % eine gewisse Desensibilisierung [138]) [142]) [171]).

Die Lösungsmittel für Bromsilber, Zyankalium und unter Umständen auch Natriumthiosulfat[6]) [117]), desensibilisieren; ein Zusatz von Natriumthiosulfat übt bei manchen Entwicklern eine günstige Wirkung.

II. Desensibilisierende Entwicklersubstanzen.

Die Desensibilisation ist von Lüppo-Cramer zuerst bei Entwicklerlösungen beobachtet worden. Es stellte sich bald heraus, daß nicht die Entwicklersubstanz als solche desensibilisiert, sondern deren Oxydationsprodukte, die in der gefärbten Lösung alter Entwickler enthalten sind und, wie mit Sicherheit anzunehmen ist, in die Klasse der Chinonimidfarbstoffe gehören[126]).

Das Amidol[30]), an dem die ersten Beobachtungen gemacht worden sind, ist wegen seiner starken, regelmäßigen und von Sulfit wenig beeinträchtigten Wirkung erst vor einigen Jahren im Agfa-Handbuche zum Desensibilisieren von Negativfilmen empfohlen worden[96]). Es enthält nebst anorganischen Zutaten das salzsaure Salz des 2,4-Diamido-Phenols.



Es hat jedoch den Nachteil, daß die Lösungen mit der Zeit hydrolysieren und daß die an der Luft oxydierte Base allmählich ausflockt. Auch ist es für farbenempfindliche Platten nicht verwendbar. Bei 100 facher Belichtungsdauer ist das oxydierte Amidol ein Sensibilisator[29][S. 38]).

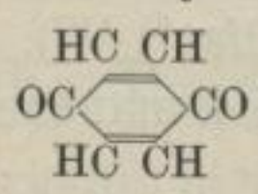
Ähnlich wie das Diamidophenol (Amidol) wirkt das Triamidobenzol und der Glycinentwickler. Die Wirkung anderer Entwickler,

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wie des Diamidoresorzins, Triamidophenols, Triamidotoluols[27]) (in Form der salzsauren Salze), des Entwicklers Edinol (wirksamer Bestandteil: o-Oxymethyl-p-Amidophenol), sowie des Hydrochinons, tritt erst in Erscheinung, wenn man das den Entwicklern normalerweise zugesetzte Sulfit wegläßt[10]) [11]) [12]) [29 S. 13 u. 96] [126]). Das Triamidotoluol würde dann die Wirkung des Amidols um das Dreifache übertreffen[29 S. 15]).

Nicht ohne Interesse ist auch die Tatsache, daß ein anoxydierter Glycinentwickler (wirksame Substanz: p-Oxy-Phenylglycin) geraume Zeit hindurch von den Aussiger Chemischen Werken, G. m. b. H., Tschechoslowakei, unter dem Namen „Ultonal desens", als desensibilisierender Entwickler in den Handel gebracht wurde[29 S. 69]).

Das Oxydationsprodukt des Hydrochinons, das Chinon,



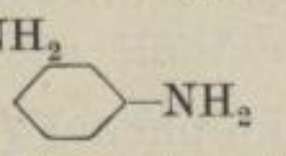
ist ein entschieden gelb gefärbter Körper, aber kein Farbstoff. Chinonhaltige, alkalische Hydrochinonlösungen sind bei Abwesenheit von Sulfit Desensibilisatoren, doch ist hier eine Schirmwirkung nicht ausgeschlossen; auch wirkt eine solche Lösung bei starkem Chinongehalt, ferner Chinon in Gegenwart von Bromkalium ungünstig auf das photographische Negativ ein[22]) [96]).

Sehr starke Desensibilisierungswirkung besitzt der alte Eisenoxalatentwickler[29 S. 142]). Dieser Entwickler wird durch Mischen einer Kaliumoxalatlösung mit einer Lösung von Eisenvitriol bereitet.

Selbst hochempfindliche panchromatische Platten können darin bei hellrotem Lichte einwandfrei entwickelt werden. Seine Leistungsfähigkeit wird noch durch die Filterwirkung der roten Lösung unterstützt. Ob hier auch Oxydationsprodukte mitspielen, ist bisher nicht einwandfrei festgestellt[96]). Erheblich schwächer wirkt das Zitrat des 2-wertigen Eisens. Auch Eisenvitriol[29 S. 145]) übt einen ähnlichen Einfluß aus.

Bei allen diesen Eisenverbindungen liegt das Eisen in der zweiwertigen Form vor. Der bereits erwähnte Tageslichtentwickler von Binder enthält das Eisen in der 3-wertigen Form. Auch hier wird neben der Schirmwirkung eine chemische Wirkung vermutet[96]).

Anschließend möge das m-Phenylendiamin[29 S. 34])



erwähnt werden, das zwar nicht zu den Entwicklern gehört, aber mit

den als Entwickler bekannten Verbindungen Triaminobenzol und Tetraaminobenzol nahe verwandt ist.

Es desensibilisiert in oxydierter Form, besonders stark in den alkalischen blauvioletten Lösungen*).

III. Desensibilisatoren aus der Klasse der Chinonimidfarbstoffe.

Mit Rücksicht auf den Zweck dieser Abhandlung, den Leser möglichst rasch und vollständig über den derzeitigen Stand der Chemie der Desensibilisatoren zu orientieren, war für die Anordnung und Behandlung des Stoffes nicht die den Lehrbüchern der Farbenchemie zugrunde liegende Systematik bestimmend, sondern die praktische und theoretische Bedeutung der einzelnen desensibilisierenden Farbstoffindividuen und Klassen, nicht zuletzt aber auch die historische Entwicklung der Desensibilisierung.

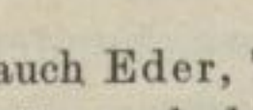
Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, werden daher an erster Stelle die zur Klasse der „Chinonimidfarbstoffe" gehörigen desensibilisierenden Farbstoffe abgehandelt.

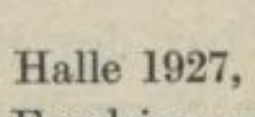
Um dem mit der Chemie der organischen Farbstoffe nicht vertrauten Leser einen, wenn auch nur flüchtigen Überblick über diese große und komplizierte Klasse von Farbstoffen zu geben, sei einleitend nur folgendes gesagt:

Die Farbstoffe dieser Klasse leiten sich von den Imiden des gewöhnlichen Chinons und seinen Analogen ab.

Benzochinon

Je nachdem 1 oder 2 Sauerstoffatome des Chinons durch die 2wertige Imidogruppe ersetzt werden, erhält man die Körper

I. 

II. 

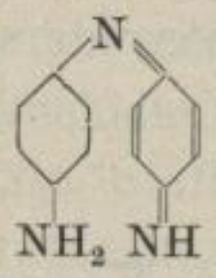
Körper I wird Chinonimid, Körper II Chinondiimid genannt.

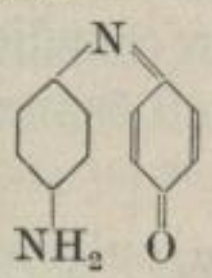
Durch Einfügen von amino- oder oxysubstituierten Resten in die Verbindungen I und II entstehen die einfachsten gefärbten Derivate der Chinonimide, welche selbst noch farblos sind. Sie werden als

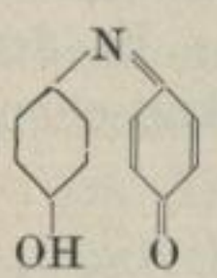
*) S. darüber auch Eder, Tabellen und Vorschriften, Halle 1927, S. 28.

Zu erwähnen wäre auch das Zystin, das, zur fertigen Emulsion zugesetzt, nur schwach wirkt, wahrscheinlich, indem es die Oxydationsvorgänge katalysiert[110]).

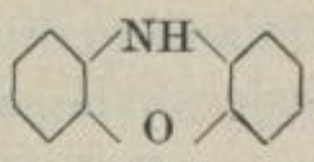
Indamine, bzw. Indophenole bezeichnet und können als Derivate des Diphenylamins aufgefaßt werden.

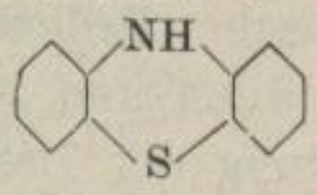
III. Indamin 

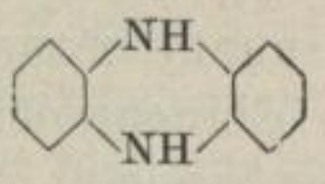
IV. Indoanilin (Indophenol) 

V. Indophenol 

Verknüpft man die beiden Benzolkerne dieser einfachsten Chinoniminfarbstoffe durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff, so entstehen die sog. Oxazine (VI), Thiazine (VII) und Azine (VIII), richtiger „Phenazine" genannt, von welchen sich wiederum als Untergruppen die Safranine, Eurhodine und Induline ableiten.

VI. Grundsubstanz der „Oxazine"  Phenoxazin

VII. Grundsubstanz der „Thiazine" 

VIII. Grundsubstanz der „Azine" 

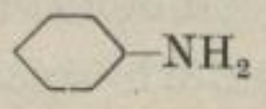
A. Desensibilisatoren aus der Klasse der Phenazinfarbstoffe.

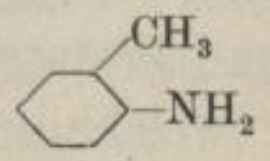
Zu den Phenazinfarbstoffen gehört eine überaus große Zahl von basischen Farbstoffen, unter welchen sich wieder zahlreiche Vertreter von Desensibilisatoren befinden.

Nur jene Abkömmlinge des Phenazins und nur jene dieser Gruppe nahestehenden Farbstoffe, welche für die Desensibilisierung entweder von praktischem oder theoretischem Interesse sind, sollen im nachstehenden je nach ihrer Wichtigkeit mehr oder minder ausführlich behandelt werden.

1. Safranine.

In die Gruppe der Safranine, deren einfachster Vertreter, das Phenosafranin ($C_{18}H_{15}N_4Cl$), der erste chemisch definierte Desensibilisator war, gehören die ältesten Anilinfarbstoffe. Das Safranin wurde anfangs der 70er Jahre dargestellt, indem man ein Gemisch von Anilin (I) und o-Toluidin (II),

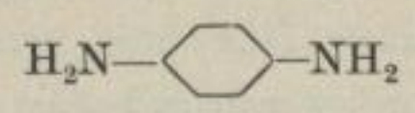
I. 

II. 

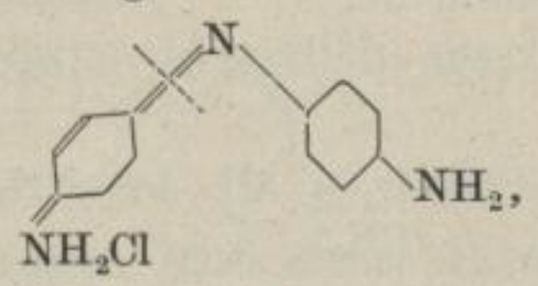
z. B. die bei der Fuchsindarstellung entweichenden Echappés, mit salpetriger Säure behandelte und nach einigem Stehen mit Arsensäure oxydierte. Später wurde das Verfahren in der Weise abgeändert,

daß nach Einwirkung der salpetrigen Säure mit Zinkstaub reduziert und das erhaltene Gemisch mit Chromat und Braunstein oxydiert wurde.

Nachdem die Bruttoformel des Farbstoffes schon 1872 von A. W. Hofmann und Geyger[1]) mit ziemlicher Sicherheit festgestellt worden war, brachte Witt[5]) 1877 Klarheit in die Bildung des Farbstoffes. Er stellte damals auch das einfachste Safranin, das Phenosafranin, dar, indem er ein Molekül p-Phenylendiamin

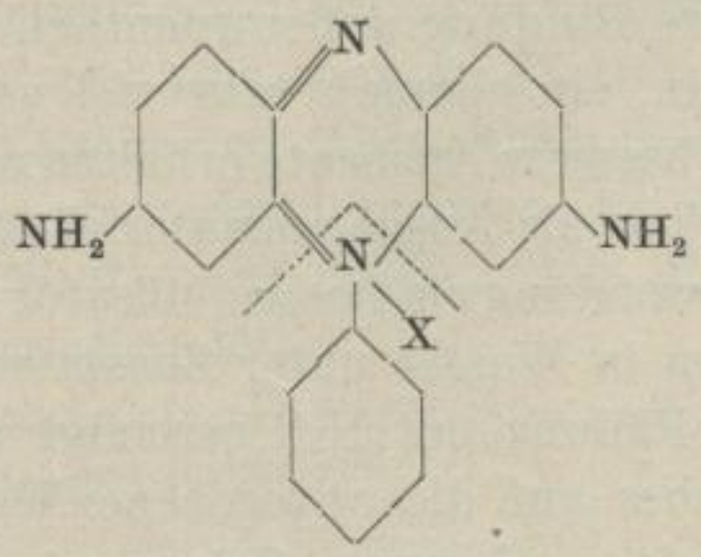


mit zwei Molekülen Anilin zusammen oxydierte. Die gleichen Bestandteile enthält das Gemisch, das bei der technischen Darstellung zur Oxydation gelangt, nur daß es infolge Mitverwendung von o-Toluidin mit Homologen vermischt und der entstehende Farbstoff um Methylgruppen in den Benzolkernen reicher ist. Die Oxydation selbst geht über blaue und grüne Zwischenprodukte, aus denen Nietzki[2]) einen Körper der Zusammensetzung



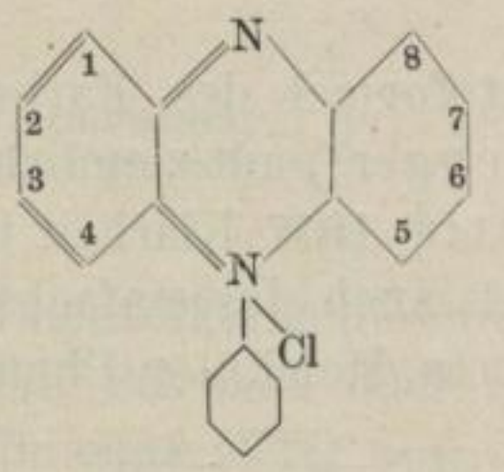
ein Indamin, isolierte, das, wie in der Formel angedeutet, aus einem Molekül Phenylendiamin und nur einem Anilinmolekül entsteht.

Er bewies ferner die Gegenwart zweier unveränderter Amino-(—NH_2)-Gruppen im Safranin. Im Jahre 1886 erkannten Bernthsen und Andresen die Konstitution des Phenosafranins,



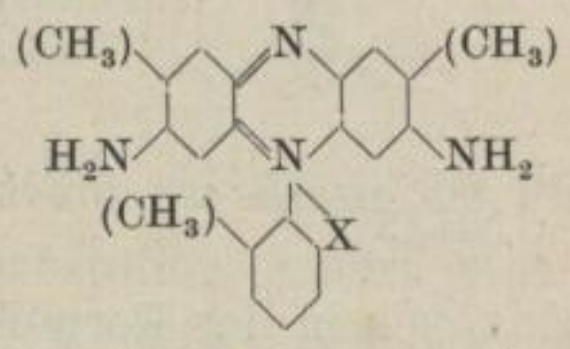
das sich durch oxydativen Eintritt des zweiten Anilinmoleküls in das Zwischenprodukt bildet. Dabei verwerteten sie die Erfahrungen, die vorher an verwandten Farbstoffen gemacht worden waren. Es dauerte aber noch geraume Zeit, bis sich diese Formulierung die allgemeine Anerkennung erworben hatte. Durch Entfernung der

beiden Amido-Gruppen[3]) konnte das Phenosafranin in den Stammkörper, das bereits bekannte N-Phenylphenazoniumsalz



übergeführt werden, aus dem es umgekehrt durch Einführung dieser beiden Gruppen[4]) zurückerhalten wurde. In obiger Formel ist auch die gebräuchliche Bezeichnung der Kohlenstoffatome vermerkt.

Das Safranin schlechtweg, auch Tolusafranin oder Safranin T genannt, ist ein Gemisch von Körpern, in denen 2—3 Wasserstoffatome des Phenosafranins durch Methylgruppen ersetzt sind. Die Stellen, an denen die Methylgruppen sitzen können, sind in der folgenden Formel angedeutet.



Der Farbstoff ist hier in der sog. orthochinoiden Formulierung nach Kehrmann[4]) geschrieben. Über die Richtung der Valenzen im Innern des Ringsystems und die Stellung des Säurerestes X im Molekül ist bei dieser Körpergruppe viel diskutiert worden. Jedenfalls dürfte die innere Bindung außerordentlich wandlungsfähig sein.

Das Tolusafranin, ein ehemals sehr viel verwendeter Farbstoff, wird fabrikmäßig in besserer Ausbeute erhalten als das Phenosafranin. Dieses wurde daher nur als Ausgangsmaterial für ein Schwefelviolett erzeugt. Für die Verwendung als Desensibilisator muß dieses technische Produkt durch Lösen in Wasser unter Zusatz von Kreide, Filtrieren und darauffolgende Fällung mit HCl gereinigt werden. Technisches Phenosafranin, welches auf die angegebene Weise gereinigt wurde, bildet in der Form seines salzsauren Salzes grünmetallisch glänzende, flache Nadeln. Es ist in Wasser, besonders in der Wärme, und in Alkohol leicht löslich. Die Lösungen sind rot mit grüner Fluoreszenz. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe und ist dadurch leicht von dem ähnlich aussehenden Fuchsin zu unterscheiden. Von schwefliger Säure wird es nicht einmal spurenweise entfärbt[7]).

Es setzt die Lichtempfindlichkeit im ganzen Spektralbereiche stark herunter[22]) [27]), s. auch [49]). Im Grün erscheint sie völlig ausgelöscht, aber nach einigen Autoren bleiben im Blau noch Reste, im Rot noch Spuren von Empfindlichkeit zurück[22]) [46]) [56]) [88]) [126]). Bei der 30fachen Belichtungszeit sensibilisiert das Safranin für gelbes und namentlich für rotes Licht. Das Safranin wirkt besonders energisch der Schleierbildung entgegen.

Als Desensibilisator ist es im Entwickler in der Konzentration 1: 20 000 nach einer Minute Badezeit wirksam und soll ihm aus einer Vorratslösung 1: 2000 zugesetzt werden. Zu hohe Konzentration oder unvorschriftsmäßiges Arbeiten bei der Mischung verursachen in Hydrochinon und einigen anderen Entwicklern Ausscheidungen [29 (S. 42 u. 60)]). Bei langem Stehen erzeugt es in vielen Entwicklerlösungen (aber z. B. nicht im Glycinentwickler) Niederschläge[58]) [89]) und wird dabei unwirksam. Mit einigen hochkonzentrierten Entwicklern, wie p-Amidophenol, Pyrogallol, Brenzkatechin, gibt es anscheinend Doppelverbindungen[29 (S. 52ff.)]), die sich durch eine Abnahme oder Änderung der Färbung kenntlich machen und leicht wieder zerfallen.

Es beeinflußt sehr stark die Entwicklungsgeschwindigkeit[119]) mancher Entwicklerlösungen, und zwar interessanterweise in verschiedenem Sinne. So wird der Hydrochinonentwickler unter dem Einflusse von Safranin zu einem Rapidentwickler[29 (S. 91)]), während es auf den Rapidentwickler „Brenzkatechin" verzögernd wirkt.

Obzwar beim Auswaschen die Empfindlichkeit der Platte nahezu proportional mit der Zeit zurückkehrt und bei Abbruch des Versuches nach zwei Stunden bereits ein Drittel des ursprünglichen Wertes erreicht[77]), haftet die Farbe sehr stark an Platten, Films, Fingern und Nägeln. Es sind eine Reihe von Maßnahmen beschrieben worden, um die starke Anfärbung zu verhindern oder auf chemischem Wege zu entfernen[26]) [29 (S. 47 u. 66)]) [39]) [40]) [43]) [44]) [48]). Alle diese Bemühungen erwiesen sich als unzureichend[31]).

Das Tolusafranin kommt in seiner Wirkung dem Phenosafranin ungefähr gleich[9]) [13]) [22]) [174]).

2. Dem Safranin verwandte Farbstoffe.

Als das enorme Desensibilisierungsvermögen des Safranins bekannt geworden war, ging man an die Untersuchung von zahlreichen Safraninfarbstoffen und auch entfernteren Verwandten dieser Gruppe, vor allem in der Hoffnung, auf Körper zu stoßen, die die Vorteile

des Safranins ohne die unerwünschte Färbekraft aufweisen würden. Man fand eine große Zahl von Desensibilisatoren, denen gegenüber aber das Safranin noch immer seine Stellung behaupten konnte[89]). Auch trachtete man durch Aufstellung von Beziehungen zwischen photographischen Eigenschaften und chemischer Konstitution etwas Klarheit in das Wirrsal der Erfahrungen zu bringen. Es ist aber wohl keine Regel aufgestellt worden, die nicht durch die Tatsachen selbst durchbrochen wurde. Die Resultate der Untersuchungen sind im folgenden wiedergegeben, ohne daß naturgemäß dieses Referat die Verantwortung für die Stichhaltigkeit der zum Teil widersprechenden Angaben tragen könnte.

Es sei an dieser Stelle auch auf das schon erwähnte Referat[126]) von Hamer hingewiesen, in dem überdies eine Reihe bisher nicht bekannter Untersuchungen aus dem Laboratorium der Ilford-Gesellschaft veröffentlicht ist.

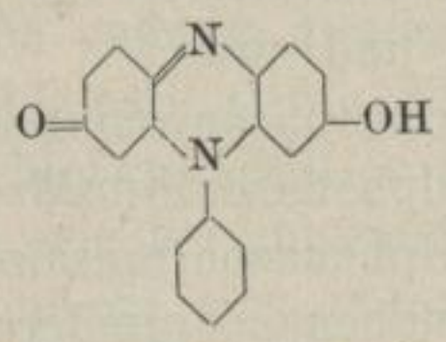
Das Phenosafranin und seine Homologen, in denen die Wasserstoffatome der Amido-Gruppen ganz oder teilweise durch Kohlenwasserstoffreste, wie die Methyl- oder Äthylgruppen, ersetzt sind[13]) [22]) [68]) [78]) [126]) [174]), haben eine mehr ins Blaue gehende Färbung und zeigen im großen und ganzen eine ebenso starke Desensibilisierungswirkung wie das Safranin, sollen aber zum Teil schleiern. Sie kommen unter anderem unter den Namen: Safranin MN(Fuchsia), Amethystviolett (Tanninheliotrop) in den Handel. Besonders das Tetramethylsafranin[21]) [22]) [45]) [56]) [71]) ist wiederholt untersucht worden. Das Kresosafranin läßt sich angeblich leichter auswaschen[22]).

Auch der Ersatz eines Benzolkernes durch den Naphthalinring scheint die Desensibilisierung nicht wesentlich zu beeinflussen[68]) [78]). Während die Alkylierung der Aminogruppen die desensibilisierenden Eigenschaften ziemlich unverändert läßt, setzen tiefergreifende Änderungen an den Amidogruppen in der Regel auch die photodynamische Wirkung herab. Wenn man im Phenosafranin die beiden Amidogruppen azetyliert und damit ihre Basizität herabdrückt, oder wenn man die eine von ihnen diazotiert, so erhält man unwirksame Körper[22]) [78]). An dieser Stelle seien gleich, obwohl nicht ganz hierher gehörend, das Indoinblau und die Janusfarbstoffe[126]) erwähnt, die durch Kuppelung des diazotierten Safranins mit gewissen Kupplungskomponenten hergestellt werden, demnach gleichzeitig in die Gruppe der Azofarbstoffe gehören. Indoinblau R[22]) desensibilisiert überhaupt nicht, das Janusblau schwach unter Schleierbildung, das Janus-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

grün B und G[62]) [83]) [171]) und das Janusschwarz I desensibilisieren unter Schleierbildung.

Bei Ersatz einer Amido-Gruppe im Safranin durch die Hydroxylgruppe entsteht das Safraninon[22]), das viel schlechter desensibilisiert, durch den analogen Ersatz der 2. Amidogruppe das wirkungslose Safranol[13]) [27]) [68]) [78]) [174]).



Diese Tatsache hatte Lüppo-Cramer anfänglich dazu geführt, in der Anwesenheit von Amidogruppen eine wesentliche Bedingung für die desensibilisierende Wirkung zu sehen[29 [S. 125]]). Diese Annahme wurde jedoch bald durch eine große Zahl von Beispielen widerlegt, in denen Substanzen ohne Amidogruppe sich als vorzügliche Desensibilisatoren erweisen[45]).

Fällt eine Amidogruppe im Safranin aus, wird sie also durch Wasserstoff ersetzt, so entsteht das Aposafranin, daß ebenso wie das homologe Homoaposafranin[22]) tatsächlich viel schlechter desensibilisiert als das Safranin.

Die sauren Aposafranine: Rosindulin 2B, aber ebenso Rosindulin 2G und G, welche beide statt dieser einzigen Amidogruppe Sauerstoff enthalten, sind schwache Desensibilisatoren[20]) [29 [S. 131]]) [55]) [126]).

Nach Angaben von Patenten und Patentanmeldungen [133]) [149–166]) hat eine Zahl von isomeren Safraninen, die von dem gewöhnlichen Safranin nur in der Stellung der Amidogruppen abweichen, bei sonst ebenso gutem Desensibilisierungsvermögen vor Phenosafranin den Vorteil, daß sie trotz ihres ausgesprochenen Farbstoffcharakters die photographische Platte und den Film, sowie Finger, Mensuren usw. nahezu ungefärbt lassen und durch Auswaschen mit Wasser aus den meisten Film- und Plattensorten leicht entfernt werden können.

Ihre Kenntnis geht auf eine Reihe von Arbeiten zurück, die von Kehrmann und seinen Schülern[54]) herrühren. In ihrem Verlaufe wurden Safranin-ähnliche Körper dargestellt, die unter Anwendung der auf S. 138 angegebenen Nummerierung folgendermaßen zu bezeichnen sind:

1,3-Diamino-N-phenylphenazoniumsalze,
1,3-Diamino-N-phenylnaphthophenazoniumsalze,
2,4-Diamino-N-phenylnaphthophenazin,

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

1,3-Diamino-N-methylnaphthophenazoniumsalze,
2,6-Diamino-N-phenylphenazoniumsalze,
2,3-Diamino-N-phenylphenazoniumsalze.

Durch die bereits erwähnten Patente sind zahlreiche hierher gehörige Körper als Desensibilisatoren für photographische Halogensilberschichten geschützt, und zwar:

1,3-Diamino-N-phenylphenazoniumsalze[150) 152) 154)],
2,3-Diamino-N-phenylphenazoniumsalze[149) 150) 151) 154) 155)],
2,6-Diamino-N-phenylphenazoniumsalze[152)],
2,4-Diamino-N-phenylphenazoniumderivate[152)],
1,3-Diamino-N-aryl- oder -alkylphenaziniumsalze[152)],
ferner Homologe und Derivate, auch Naphthophenazoniumsalze.

Erwähnt werden im allgemeinen die Chloride, nur die 2-3-Verbindung wird als Nitrat angeführt.

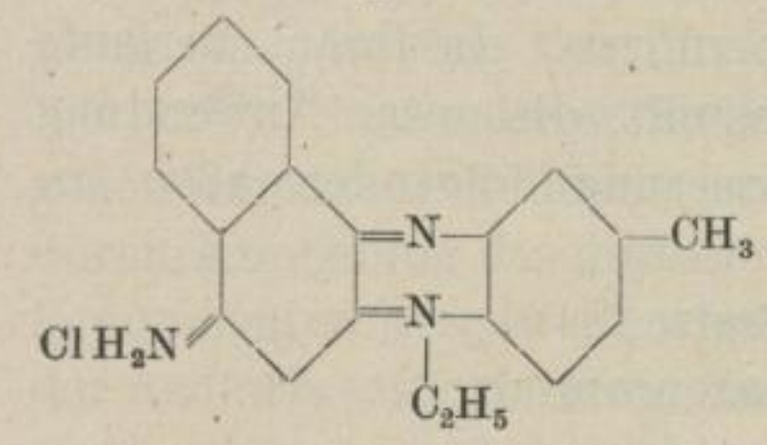
Einzelne Patente beziehen sich noch im besonderen auf:

1,3-Diamino-6-chlor-N-phenylphenazoniumchlorid[157)],
1,3-Diamino-7-chlor-N-phenylphenazoniumchlorid[158)],
1,3-Diamino-o-methyl-N-phenylphenazoniumchlorid[159)],
1,3-Diamino-p-methyl-N-phenylphenazoniumchlorid[160)],
1,3-Diamino-o-oxymethyl-N-phenylphenazoniumchlorid[161)],
1,3-Diamino-p-oxymethyl-N-phenylphenazoniumchlorid[162)],
1,3-Diamino-o-oxyäthyl-N-phenylphenazoniumchlorid[163)],
1,3-Diamino-p-oxyäthyl-N-phenylphenazoniumchlorid[164)],
1,3-Diamino-6-oxymethyl-N-phenylphenazoniumchlorid[165)],
1,3-Diamino-6-oxyäthyl-N-phenylphenazoniumchlorid[166)].

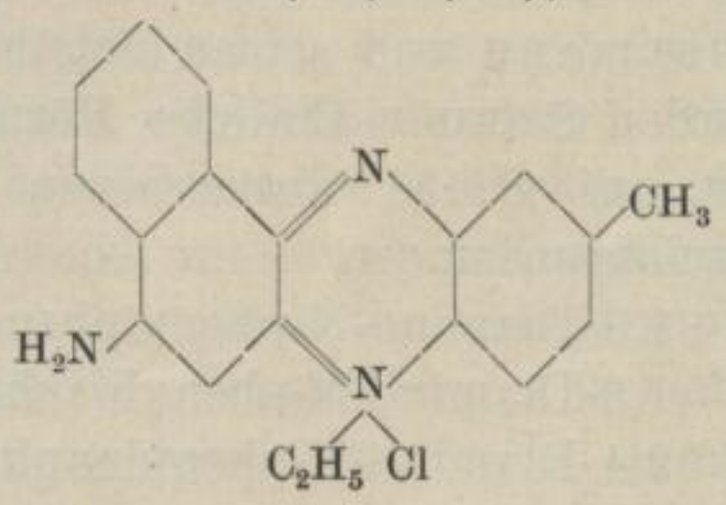
Einführung von weiteren Amidogruppen in das gewöhnliche 3-6-Phenosafranin macht dieses aber zum mindesten nicht wirksamer[68)].

Der Ersatz des Phenyls am Stickstoff durch Äthyl[22)] hat keinen erheblichen Einfluß auf die desensibilisierende Wirkung. Das Echtneutralviolett B wirkt ein wenig schlechter als Phenosafranin, Neutralviolett B ist mit Safranin vergleichbar.

Hierher gehört auch der Indulinscharlach[22) 45) 56) 78)],



oder



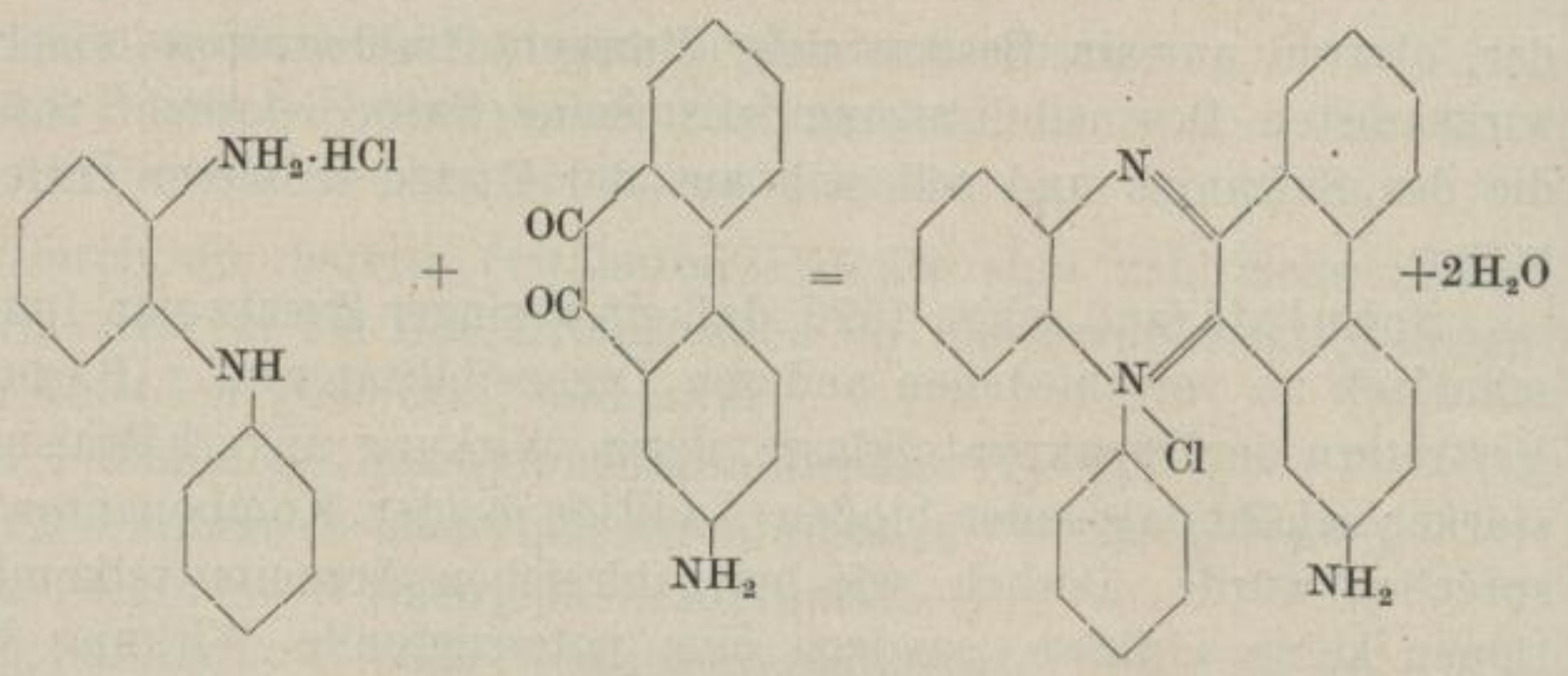
der, obwohl nur im Besitze einer einzigen Amidogruppe, einer der wirksamsten Desensibilisatoren ist. Seine Farbe ist mehr rosa als die des Safranins und soll sich aus der Platte schwerer entfernen lassen.

Schuloff fand schon 1920, daß ein geringer Zusatz von Indulinscharlach zu verschiedenen anderen Desensibilisatoren, z. B. zu den Vertretern der Pinakryptolklasse, deren Wirkung unverhältnismäßig stärker erhöht, als einer bloßen Addition beider Komponenten entspréchen würde; ähnlich, wie bei zahlreichen Arzneimittelkombinationen keine additive, sondern eine potenzierende Wirkung beobachtet werden kann. Auch beschleunigt ein geringer Zusatz von Indulinscharlach zu manchen stark verzögernd wirkenden Desensibilisatoren die Entwicklungsgeschwindigkeit der Entwicklerlösung. Diese Erscheinung hängt wahrscheinlich mit der Tatsache zusammen, daß, wie schon lange bekannt, Indulinscharlach bei Reduktion zahlreicher Farbstoffe, unter anderen auch des Indigos, als beschleunigender Katalysator wirkt und als solcher auch in der Praxis, besonders im Ätzdrucke, verwendet wird. Gewisse Spezialmarken von Hydrosulfit enthalten geringe Mengen dieses Farbstoffes. Es möge auch noch erwähnt werden, daß sich andere, dem Indulinscharlach sehr nahestehende Desensibilisatoren, z. B. Phenosafranin, in dieser Hinsicht anders verhalten, d. h. keine potenzierende Wirkung in Desensibilisatorenkombinationen ausüben.

Zahlreiche andere Angehörige der Safraningruppe, darunter teilweise solche komplizierter Struktur, sind untersucht worden. So desensibilisieren Brillantrhodulinrot, Rhodulinrot G, Rhodulinrot[123]), Rhodulinviolett, Brillantheliotrop 2 R, Rhodulinblau, Rhodulinhimmelblau. Bei einigen von diesen und anderen Farbstoffen soll Akridingelb die Schleierbildung etwas herabdrücken [9]) [47]) [49]) [63]) [77]) [126]). Säurezyanin BF [29 [S. 131]]), Azokarmin X[22]), Indulinblau[68]), Wollechtblau R L und G L[29 [S. 131 u. 20]]) und Indazin M[22]) wirken schwächer als z. B. Safranine. Indazin M greift außerdem das latente Bild an. Spritnigrosin[126]) und Indulin[49]) desensibilisieren unter Verschleierung.

Eine Sonderstellung nehmen gewisse Flavindulinabkömmlinge ein, die von Homolka entdeckt wurden.[52]) (Näheres darüber siehe im Éder'schen Handbuche der Photographie 2. Bd., 1. Teil, 3. Aufl. [Halle 1927], S. 691ff.) Der einfachste Repräsentant dieser Gruppe[56]) entsteht durch Erwärmen molekularer Mengen von salzsaurem o-Aminodiphenylamin und 2-Aminophenanthrenchinon im Wasser.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

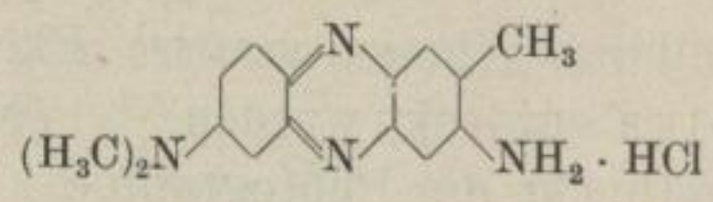


Man erhält den Farbstoff in Form von großen, violetten, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Kristallen. Er löst sich in Wasser und Alkohol leicht mit grüner, in verdünnter Schicht gelbgrün erscheinender Farbe und wirkt selbst in großer Verdünnung noch desensibilisierend, ohne die Gelatineschicht anzufärben[45]) [49]). Die Vermutung, daß dieses Produkt mit dem Pinakryptolgrün von Höchst identisch sei[96]) [126]), entspricht, wie schon die Analyse dieses Handelsproduktes und sein Vergleich mit dem in Frage stehenden Flavindulinderivat zeigt, nicht der Wirklichkeit.

Der Stammkörper dieser Gruppe, welcher sich schon lange Zeit unter dem Namen Flavindulin als Textilfarbstoff im Handel befindet, unterscheidet sich von dem Homolka'schen Desensibilisator nur durch das Fehlen einer Aminogruppe. Er desensibilisiert schwach und erzeugt in der Regel Schleier. Andere Abkömmlinge des Flavindulins sind ebenfalls Desensibilisatoren[64]) [100]).

3. Eurhodine.

Bei der systematischen Prüfung auf empfindlichkeitsverringernde Wirkung gelangte man auch zu den Farbstoffen, die am Stickstoff des Ringes überhaupt keinen Substituenten mehr tragen, den Eurhodinen. Das Neutralviolett ist nach der einen Angabe unwirksam[22]), nach einer anderen desensibilisiert es unter Verschleierung[126]). Das homologe Neutralrot[22]) [45]) [56]) [78])

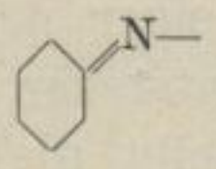


soll dem Safranin vergleichbar, aber etwas weniger wirksam sein, färbt die Schicht nur schwach an, beansprucht aber verhältnismäßig lange Badezeit bis zur Entfaltung seiner Wirksamkeit.

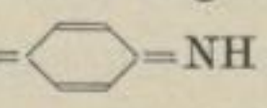
SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

B. Indamine, Indophenole, Oxazine, Thiazine.

Allen bisher besprochenen Farbstoffen ist der Phenazinring gemeinsam. Aber auch wenn man noch tiefer in diesen Komplex eingreift und Farbstoffe untersucht, in denen ein (das untere) Stickstoffatom fehlt oder durch andere Ringglieder ersetzt ist, trifft man vielfach auf Körper mit desensibilisierender Wirkung, die freilich gewöhnlich durch starke Verschleierung überdeckt ist. Die Farbstoffe dieser Gruppen werden einschließlich aller bisher behandelten als Chinonimidfarbstoffe bezeichnet, da sie die für das Chinonimid charakteristische Bindung



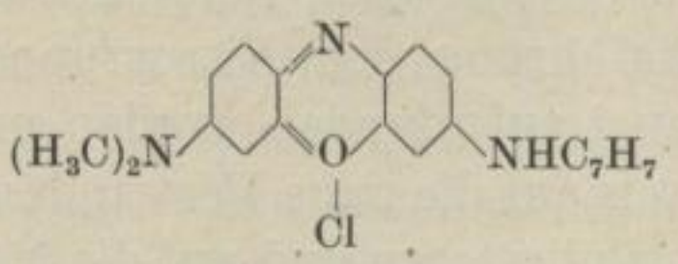
gemeinsam haben, die von einigen Autoren auch mit ihrer Desensibilisierungsfähigkeit in ursächliche Beziehung[22]) [30]) [45]) [139]) [140]) gebracht wird. In Verbindung mit dieser Frage wurde festgestellt, daß das Chinondiimid[22]),



das durch Oxydation des p-Phenylendiamins, einer Entwicklersubstanz, an der Luft entsteht, eine wenig ausgesprochene Wirkung zeigt.

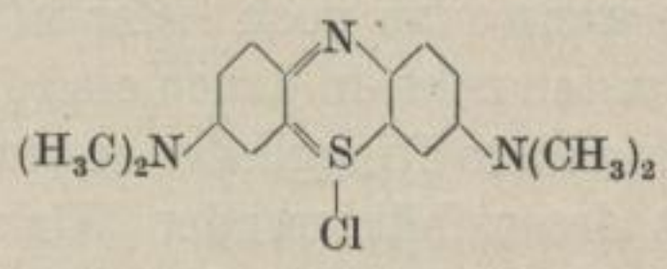
Durch Ausfall des einen Ringstickstoffes erhalten wir die Indamine, die uns bereits als Zwischenprodukte bei der Safranindarstellung begegnet sind. Das bekannteste Indamin, Bindschedlers Grün[20]) [45]) [62]), desensibilisiert unter starker Verschleierung. Andere sollen unwirksam sein[22]) [78]). Nahe verwandt ist wohl auch das Oxydationsprodukt des p-Oxy-p′-Aminodiphenylamins (das Indophenol), das Lüppo-Cramer noch vor dem Phenosafranin untersucht hat [29 [S. 36]]).

Durch Ersatz eines Ringstickstoffes durch O entstehen die Oxazine. Die günstige Wirkung des Nilblau 2 B[62]) [71])



wird von einer Seite besonders hervorgehoben[45]) [56]). Die Ansicht wird nicht durchwegs geteilt. Auch bildet es Schleier[22]) [62]) [71]) [83]) [126]). Ultrazyanin W R und Brillantdelphinblau B geben zwar klare Platten, zeigen aber nur geringe Desensibilisierung[126]). Gallozyanin, Prune O, Meldolablau, Fluoreszenzblau[22]) desensibilisieren schwach, Kapriblau[22]) [45]) [62]) [146]), Neublau, Gallohimmelblau, Gallohimmelblau B und Cölestinblau B[126]) desensibilisieren unter Schleierbildung.

Die Gruppe der Thiazine weist Schwefel als Ringglied auf. Der Repräsentant dieser Gruppe, das Methylenblau[9]) [13]) [29 [S. 161]]) [49]) [62]) [96]),



desensibilisiert bedeutend stärker als Safranin[61]), ist aber infolge der intensiven Schleierwirkung unbrauchbar. Während eine Lösung von Methylenblau durch Sulfit in wenigen Minuten entfärbt wird, wird die Desensibilisierung einer damit gefärbten Schicht nicht geändert; doch wird das Entstehen eines Schleiers gefördert[171]). In äußerster Verdünnung bleibt die Schleierbildung aus[73]), auch soll sie außer durch physikalische Entwicklung noch durch Anwendung reinen Metolentwicklers oder sulfitfreien Hydrochinons vermieden werden können[83]). Ein Zusatz von Akridingelb, der auch vorgeschlagen wurde[47]) [61])*), ist nach Angaben von Lüppo-Cramer unzureichend[18]) [61]) [63]) [167]).

Das Lauthsche Violett, ein nicht methyliertes Methylenblau, desensibilisiert und schleiert etwas weniger[123]), der Schleier wird angeblich durch Zusatz von Phosphin fast verhindert. Gentianin, Methylengrün und Methylengrün G[45]) desensibilisieren unter Verschleierung, und auch Gentianaviolett, Thiokarmin R und Toluidinblau[22]) haben schwache Wirkung.

IV. Gruppe des Pinakryptols.

Die Entdeckung der Pinakryptole durch Robert Schuloff stellte in zweifacher Hinsicht einen Fortschritt dar. Der erste Vertreter war durch Einführung der Nitrogruppe in den bekannten Sensibilisator Pinaflavol aufgefunden worden und gab dadurch zum erstenmal einen Hinweis auf die nahe Verwandtschaft zwischen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren und auf die Möglichkeit, planmäßig auf Desensibilisatoren hinzuarbeiten. Es war der erste in Gebrauchslösung praktisch farblose Desensibilisator.

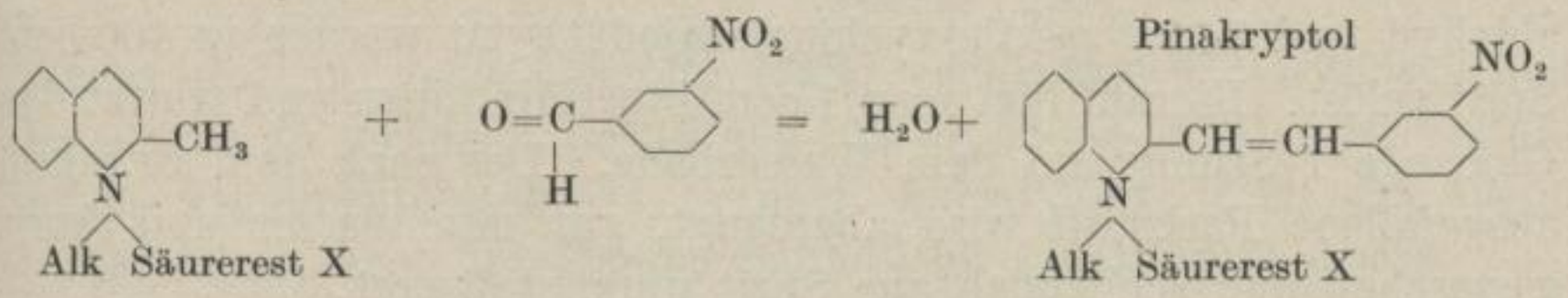
Schuloff hatte 1920 das Pinaflavol durch Kondensation von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Pikoliniumsalzen dargestellt, und untersuchte nun, inwieweit die Wirkung dieses Farbstoffes durch die

*) S. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, Halle 1927, S. 30.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Einführung oder Eliminierung von Substituenten beeinflußbar sei. Als er 1920 statt des p-Dimethylaminobenzaldehyd m-Nitro-p-Dimethylaminobenzaldehyd verwandte und mit α-Picolinjodäthylat kondensierte, erhielt er zu seiner Überraschung statt eines Sensibilisators einen kräftigen Desensibilisator. Durch weitere systematische Abwandlung fand er schließlich 1920 und 1921 als wirksamste Kombinationen die Kondensationsprodukte aus: I. m-Nitrobenzaldehyd und Chinaldiniumsalzen, II. m-Nitrobenzaldehyd und β-Naphthochinaldiniumsalzen, III. m-Nitrobenzaldehyd und 6-Äthoxychinaldiniumsalzen.

Die nachstehende Reaktionsgleichung veranschaulicht den Reaktionsverlauf an einem Beispiele:



Die Farbstoffe der Gruppe des Pinakryptols sind Gegenstand des R. D. P. 396 402, Kl. 22e, Gr. 3, pat. vom 5. 1. 1922[41]), welches den Patentschutz für jene desensibilisierend wirkenden Farbstoffe beansprucht, die durch Kombination von Salzen von Methylpyridinammoniumbasen oder Chinaldinammoniumbasen mit solchen Aldehyden entstehen, welche nicht ausgesprochen basischen Charakter haben.

Die etwas unscharfe Formulierung: „Aldehyde von nicht ausgesprochen basischem Charakter“ wurde aus rein patentrechtlichen Gründen gewählt, um durch diese Einschränkung eine Abgrenzung gegenüber solchen Kombinationen zu erzielen, welche wie die Farbstoffe des D. R. P. 394 744, Kl. 22e, Gr. 3, pat. vom 23. 5. 1922 (Pinaflavolpatent), die durch Kombination von p-Dimethylamidobenzaldehyd mit Salzen von Pyridinammoniumbasen hergestellt werden oder wie andere, schon längere Zeit bekannte Kombinationen desselben Aldehydes mit Lepidinium- und Chinaldiniumderivaten zu sensibilisierenden Farbstoffen führen.

Keineswegs sollte aber diese Formulierung besagen, daß nicht auch Kombinationen, die von Aldehyden mit basischen Substituenten ausgingen, zu desensibilisierenden Substanzen führen könnten. Hamer[142]) hat denn auch festgestellt, daß auch ausgesprochen basische Aldehyde, die an späterer Stelle besprochen werden sollen, eine allerdings für die Praxis zu schwache Desensibilisation bewirken.

1. Pinakryptol.[38] [46] [49] [57] [59] [62] [65] [68] [69] [79] [90] [146]

Die Verbindung, deren Entstehung oben an Hand der Gleichung, S. 147, veranschaulicht wurde, bildet den Hauptbestandteil des Handelsdesensibilisators „Pinakryptol“ der Agfa*), welchem außerdem noch 10—20 % „Pinakryptolgrün“ zugesetzt sind. Wie aus der Formel ersichtlich, können das Pinakryptol ebenso wie seine Verwandten als Stilbazoliumderivate bezeichnet werden.

In Ermangelung einer in der Literatur beschriebenen Darstellungsvorschrift für diesen Körper sei Beispiel 1 der Patentschrift 396 402[41]) wiedergegeben, das in analoger Weise auf Pinakryptol und ähnliche Kombinationen anwendbar ist.

Beispiel 1 der Patentschrift D. R. P. 396 402 besagt: 10,6 g Benzaldehyd und 34,3 g p-Äthoxychinaldinjodäthylat werden in 100 ccm Sprit gelöst. Hierauf fügt man 1 ccm Piperidin hinzu und erhitzt das Gemenge 1 Stunde auf dem Wasserbade. Der nach dem Erkalten ausgefallene Farbstoff wird abgesaugt, gut mit Wasser und Sprit gewaschen und schließlich aus Sprit umkristallisiert.

Es möge noch erwähnt werden, daß der Zusatz von ein wenig Eisessig zur Kondensation in manchen Fällen günstig wirkt, wie auch aus Beispiel 1 des Zusatzpatentes D. R. P. 468 093 vom 11. 12. 1925 zu D. R. P. 396 402[131]) hervorgeht. Gegenstand dieses Patentes sind die Kondensationsprodukte aus p-Alkoxychinaldiniumsalzen und Nitrobenzaldehyd, die gleichfalls von Schuloff gefunden wurden.

Das Pinakryptol ist ein sehr schwach gelb gefärbter Körper, dessen wässerige Lösung fast farblos ist. Der Körper ist in Substanz und in Lösung lichtempfindlich und muß im Dunkeln aufbewahrt werden. Obwohl das Pinakryptol zu den besten Desensibilisatoren gehört, so müssen dennoch einige Mängel, die ihm eigen sind, erwähnt werden. So ist es gegen Sulfit, durch das es entfärbt und unwirksam gemacht wird, nicht genügend resistent und ist daher nur im Vorbad verwendbar. Im Entwickler hingegen läßt seine Desensibilisierungskraft rasch nach. Ein weiterer Nachteil ist die starke Verzögerung, welche der Entwicklungsprozeß bei Anwendung mancher Entwickler, z. B. des Brenzkatechin- und des Metolentwicklers, unter dem Einflusse von Pinakryptol erfährt. Bei Anwendung des Hydrochinonentwicklers wirkt es allerdings stark beschleunigend.

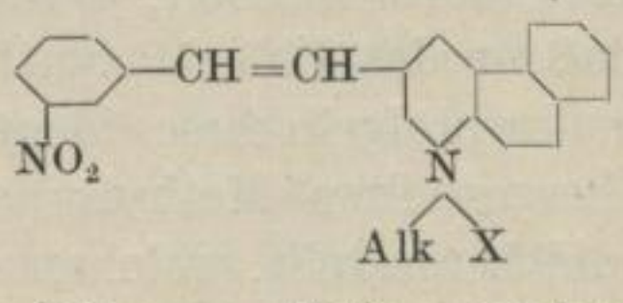
Um die verzögernde Wirkung des Pinakryptols auf ein erträgliches

---

*) Siehe: künstliche organische Farbstoffe von Dr. Hans E. Fierz-David (1926), S. 425.

Maß zurückzuführen, wurde von Schuloff der Zusatz von ein wenig Pinakryptolgrün vorgeschlagen, welches außerdem die Desensibilisierungswirkung in potenzierender Weise ebenso wie Indulinscharlach (siehe S. 143) verstärkt[60]) [90]) [121]).

Eine noch erheblich größere Desensibilisierungswirkung ist der Kombination: „m-Nitrobenzaldehyd+β-Naphthochinaldiniumsalzen" eigen, welche vor dem eben beschriebenen Pinakryptol unter dem gleichen Namen und ebenfalls in Mischung mit Pinakryptolgrün sich im Handel befand.

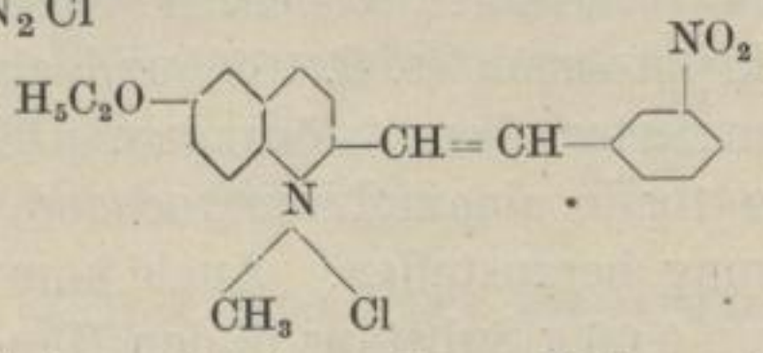


Wegen der in noch höherem Maße verzögernden Wirkung*) und der etwas zu geringen Löslichkeit dieses ersten im Handel befindlichen Pinakryptols wurde es nach kurzer Zeit durch das zuerst beschriebene, noch im Handel befindliche Pinakryptol ersetzt.

Im übrigen ist die Desensibilisierungswirkung des ursprünglichen, so gut wie farblosen Pinakryptols ungefähr von der Größenordnung des Phenosafranins.

2. Pinakryptolgelb.

$C_{20}H_{19}O_3N_2Cl$



In neuerer Zeit kommt ein anderes Präparat unter dem Namen „Pinakryptolgelb" in den Verkehr, das gegenüber den vorstehend erwähnten Kombinationen den Vorteil größerer Löslichkeit besitzt und auch gegen das Sulfit des Entwicklers widerstandsfähiger ist[131]) [134]). Dieses Produkt entspricht der in Beispiel 1 des D. R. P. 468 093[131]) beschriebenen Kombination: „p-Äthoxychinaldinchlormethylat + m-Nitrobenzaldehyd". An Stelle des Chlorides kann ebenso vorteilhaft auch das Methylsulfat verwendet werden.

Es scheint auch, daß unter dem Namen „Pinakryptol" und „Pinakryptolgelb" im Laufe der letzten Jahre die ersten unter diesen Bezeichnungen in den Handel gebrachten oder an einzelne Forscher zur Prüfung eingesandten Produkte durch einige nahe-

*) Auf Hydrochinon wirkt es beschleunigend.

stehende, aber nicht ganz identische Verbindungen ersetzt wurden. Möglicherweise sind auf diesen Umstand manche Widersprüche in den Angaben verschiedener Autoren über „Pinakryptol" und „Pinakryptolgelb" zurückzuführen*).

Die weiter unten vermerkte Angabe von Lüppo-Cramer bezieht sich auf das jetzt im Handel befindliche Kondensationsprodukt aus m-Nitrobenzaldehyd und 6-Äthoxychinaldinchlormethylat.

Daß es sich bei dem jetzt im Handel befindlichen Pinakryptolgelb tatsächlich um das Chlorid handelt, wurde von Schuloff dadurch nachgewiesen, daß er das Chlorid synthetisch herstellte und durch Vergleich mit Pinakryptolgelb dieses identifizierte. Auch wurde aus dem synthetisch hergestellten Methylsulfat durch Einwirkung von Jodkalium das Jodid hergestellt, welches sich mit dem aus dem Handelsprodukte durch Einwirkung von Kaliumjodid hergestellten Jodid durch Schmelzpunkt 212—214° C und Mischschmelzpunkt identisch erwies.

Es bildet[131]) gelbliche verfilzte Nädelchen, die sich in Wasser leichter lösen als das Pinakryptol. Obwohl auch das Chlorid durch Sulfit zerstört wird, so ist es doch genügend widerstandsfähig, wenn es einmal die Schicht angefärbt hat[46]) [146]), und kann infolgedessen in der Verdünnung 1 : 1000 ohne weiteres im Vorbad verwendet werden. Es ist etwas schwerer löslich in Wasser als das noch zu besprechende Pinakryptolgrün (s. S. 168) und eignet sich nicht zur Herstellung konzentrierter Vorratslösungen. Es wird empfohlen, durch Auflösen von 1 g in einem Liter kochend heißen Wassers die haltbare Vorratslösung herzustellen. Auch kommt es in Tabletten mit einem Gehalt von 0,06 g Substanz in den Handel, die nach vorangegangener Zerkleinerung in 50 ccm heißen Wassers zu lösen sind. Die Lösung ist etwas lichtempfindlich und muß deshalb im Dunkeln aufbewahrt werden. Auch die Kristalle werden zweckmäßig vor Tageslicht möglichst geschützt[102]). Zur Erhöhung der Haltbarkeit in Lösung wird ein geringer Zusatz von Essigsäure oder Milchsäure empfohlen[57]). Auf die verschiedenen Entwickler wirkt es teils beschleunigend, teils verzögernd, die Entwicklung mit reinem Hydrochinon wird hier im Gegensatz zum früheren Präparat dermaßen verlangsamt[60]), daß sie besser vermieden wird. Zusatz von Indulinscharlach erhöht sehr stark die Desensibilisierung und verringert die Verzögerung. Infolge seiner vorzüglichen Eigenschaften wird das Pinakryptolgelb von Lüppo-Cramer[146]) für alle in der nor-

*) S. S. 304.

malen photographischen Praxis vorkommenden Fälle als ausschließlicher Desensibilisator empfohlen. Von vielen Praktikern wird es in der Gesamtheit seiner Eigenschaften als der beste bisher im Handel befindliche Desensibilisator betrachtet. Panchromatische Platten desensibilisiert es so weitgehend, daß sie unter Verwendung von Pinakryptolgelb unbedenklich bei hellrotem Dunkelkammerlicht entwickelt werden können, und wird daher für diese besonders empfohlen[102]) *).

3. Andere Farbstoffe der Pinakryptolklasse.

Das Pinakryptol und Pinakryptolgelb sind nur zwei Vertreter dieser eine überaus große Zahl von Kombinationen umfassenden Desensibilisatorenklasse. Mit Änderungen in der Struktur des Pinakryptols ändern sich auch die Eigenschaften, insbesondere die Desensibilisierungswirkung der erhaltenen Präparate. Ihre Darstellung kann entweder derart erfolgen, daß man nach dem Patente das quaternäre Salz des Chinaldins mit dem Aldehyd, eventuell in Gegenwart von Piperidin, kondensiert, oder daß man die Reaktion mit dem freien Chinaldin vornimmt und erst dann das Kondensationsprodukt in das quaternäre Salz umwandelt[142]).

Bei den Versuchen zur Herstellung eines Desensibilisators von optimaler Wirkung wurden die Aldehydkomponente und die Pyridinium-, bzw. Chinaldiniumkomponente variiert. Eine Auswahl der auf diese Weise erhaltenen Produkte sind in der folgenden Tabelle unter beiläufiger Angabe ihrer praktischen Desensibilisierungswirkung und eventuell anderer wichtiger Eigenschaften angeführt.

Tabelle I von in den Jahren 1920—1921 hergestellten Desensibilisatoren der Pinakryptolklasse.

Aldehyd	Kupplungskomponente	Salz	Bemerkungen
1. a) Benzaldehyd	Chinaldin	Bromäthylat	Desensibilisiert merklich.
b) Benzaldehyd	Chinaldin	Äthylnitrat	Desensibilisiert merklich.
c) Benzaldehyd	Chinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich.
2. Benzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert beträchtlich.
3. Benzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich.
4. a) m-Nitrobenzaldehyd	Chinaldin	Jodäthylat	4 a, 4 b, 4 c desensibilisieren
b) m-Nitrobenzaldehyd	Chinaldin	Bromäthylat	gut, aber schlechter als 6.
c) m-Nitrobenzaldehyd	Chinaldin	Äthylnitrat	Das Jodid noch am besten.

*) S. S. 308.

Aldehyd	Kupplungs-komponente	Salz	Bemerkungen
5. m-Nitrobenzaldehyd	Toluchinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert ungefähr wie Nr. 4.
6. m-Nitrobenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert gut.
7. p-Nitrobenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert gut, wie 6, verzögert weniger.
8. m-Nitrobenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Diäthylsulfat	Desensibilisiert wie 6. Ist aber leichter löslich.
9. m-Nitrobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert besser als 6. Ist schwer löslich.
10. m-Nitrobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Diäthylsulfat	Desensibilisiert sehr gut, wie 9. Ist aber viel leichter löslich.
11. m-Nitrobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Chloräthylat	Desensibilisiert wie 10. Ist leichter löslich als 9.
12. m-Nitrobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Bromäthylat	Desensibilisiert wie 10. Weniger löslich als 10 u. 11.
13. m-Nitrobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	p-Toluolsulfosäuremethylester	Desensibilisiert wie 10. Ist sehr schwer löslich in Wasser.
14. m-Nitrobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Jodmethylat	Desensibilisiert wie 10, verzögert viel weniger. Ist fast farblos, auch in Substanz.
15. m-Nitrobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Dimethylsulfat	Desensibilisiert sehr gut, wie 10. Ist schwerer löslich.
16. m-Nitro-p-Dimethylamidobenzaldehyd	Chinaldin	Diäthylsulfat	Desensibilisiert gut, etwas schlechter als 6.
17. m-Nitro-p-Dimethylamidobenzaldehyd	p-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert gut, etwas schlechter als 6.
18. m-Nitro-p-Dimethylamidobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Bromäthylat	Desensibilisiert gut, etwas schlechter als 6.
19. m-Nitro-p-Dimethylamidobenzaldehyd	α-Picolin oder Pyranton (2-Methyl-5-Äthylpyridin)	Jodäthylat	Desensibilisiert erheblich.
20. o-Chorbenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Aldehyd	Kupplungs-komponente	Salz	Bemerkungen
21. m-Chorbenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich.
22. p-Chlorbenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich,
23. Zimtaldehyd	Chinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich.
24. Zimtaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich. Evtl. für tannierte B'w. brauchbar.
25. p-Nitrozimtaldehyd	Chinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert gut, wie 6.
26. o-Oxybenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert nicht.
27. p-Oxybenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert nicht.
28. Glyoxal	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich.
29. p-Chlor-m-Nitrobenz-aldehyd	β-Naphthochinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert viel schwächer als 10.
30. p-Amidobenzaldehyd	β-Naphthochinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert kaum.
31. p-Acetamidobenz-aldehyd	β-Naphthochinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich.

In der nachstehenden Tabelle II ist eine weitere Zahl von Vertretern der Pinakryptolreihe angeführt, welche von Schuloff und seinen Mitarbeitern in den Jahren 1928 und 1929 zum ersten Male hergestellt wurden. Diese Verbindungen sind in den Dissertationen von Martin Hopmeyer und Leo Landau, Wien 1929, zum Teil auch in einer Vorveröffentlichung: R. Schuloff, R. Pollak und E. Riesz, B. 61/2538 (1928) beschrieben: Bemerkungen zur Arbeit von W. König, „Über ein vereinfachtes Verfahren zur Gewinnung substituierter μ-Methyl-benzthiazole und deren Umwandlung in neue Heterozyklo-Polymethinfarbstoffe“[115]).

Tabelle II von in den Jahren 1928 u. 1929 hergestellten Vertretern der Pinakryptolklasse.

Aldehyde	Kupplungs-komponente	Salze	Bemerkungen
1. o-Methoxybenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert schwach.
2. o-Methoxybenzaldehyd	6-Äthoxy-2-methyl-benzthiazol	Jodäthylat	Desensibilisiert schwach.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Aldehyde	Kupplungs-komponente	Salz	Bemerkungen
3. Anisaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert merklich. Eignet sich auf Tanninbeize als Ersatz für Auramin als Textilfarbstoff.
4. Anisaldehyd	6-Äthoxy-2-methylbenzthiazol	Jodäthylat	Desensibilisiert schwach.
5. Anisaldehyd	6-Chlor-2-4-dimethylbenzthiazol	Dimethylsulfat	Desensibilisiert kräftig.
6. 2-4-Dimethoxybenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert schwach.
7. 2-4-Dimethoxybenzaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Dimethylsulfat	Desensibilisiert schwach.
8. 2-4-Dimethoxybenzaldehyd	6-Äthoxy-2-methylbenzthiazol	Dimethylsulfat	Desensibilisiert schwach.
9. Zimtaldehyd	6-Äthoxy-2-methylbenzthiazol	Jodäthylat	Desensibilisiert schwach.
10. m-Nitrobenzaldehyd	6-Äthoxy-2-methylbenzthiazol	Jodäthylat	Desensibilisiert ziemlich. stark
11. 2-Oxy-1-Naphtaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodäthylat	Desensibilisiert nicht.
12. 2-Oxy-1-Naphtaldehyd	5-Chlor-2-methylbenzthiazol	Dimethylsulfat	Desensibilisiert nicht.
13. 4-Oxy-1-Naphtaldehyd	2-Methylbenzthiazol	Dimethylsulfat	Desensibilisiert nicht.
14. 4-Oxy-1-Naphtaldehyd	6-Äthoxy-2-methylbenzthiazol	Dimethylsulfat	Desensibilisiert nicht.
15. 2-Methoxy-1-naphtaldehyd	6-Äthoxychinaldin	Jodmethylat	Desensibilisiert schwach.
16. 2-Methoxy-1-naphtaldehyd	8-Chlor-2-methylnaphtthiazol	Jodmethylat	Desensibilisiert schwach.
17. 4-Methoxy-1-naphtaldehyd	6-Äthoxy-2-methylbenzthiazol	Dimethylsulfat	Desensibilisiert merklich.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Tabelle III.

Folgende Vertreter der Pinakryptolreihe wurden 1930 von Herrn Dr. Lüppo-Cramer geprüft und die nachstehenden Ergebnisse uns in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

1) Chinaldindimethylsulfat — m-Nitrobenzaldehyd (Pinakryptol)*)
2) β-Naphtochinaldindimethylsulfat — m-Nitrobenzaldehyd (älteres Pinakryptol)
3) 6-Methylchinaldindimethylsulfat — m-Nitrobenzaldehyd*)
4) 6-Äthoxychinaldindimethylsulfat — m-Nitrobenzaldehyd (Pinakryptolgelb)
4a) 6-Äthoxy-2-methylbenzthiazoljodäthylat — m-Nitrobenzaldehyd
5) 6-Äthoxychinaldindimethylsulfat — 2-4-Dimethoxybenzaldehyd
5a) 6-Äthoxychinaldinjodäthylat — 2-4-Dimethoxybenzaldehyd
5b) 6-Äthoxy-2-methylbenzthiazoldimethylsulfat — 2-4-Dimethoxybenzaldehyd
6) 6-Äthoxychinaldinjodäthylat — Anisaldehyd
6a) 6-Äthoxythiazoljodäthylat — Anisaldehyd
7) 6-Chlor-2-4-Dimethylbenzthiazoldimethylsulfat — Anisaldehyd

a) Resultate der theoretischen Prüfung unter Eder-Hecht-Graukeil-Sensitometer:

Kontrollplatte I	96°
Pinakryptolgelb (Handelsprodukte)	60
1)	56
2)	58
3)	56
4a)	60
5)	92
5a)	90
5b)	90
Kontrollplatte II	90
Pinakryptolgelb	40
4)	44
6)	78
6a)	76
7)	60

b) praktische Prüfung:

1) . . . desensibilisiert sehr stark, schleiert etwas
2) 3) 4) . desensibilisieren wie Pinakryptolgelb
4a) . . . desensibilisiert ungenügend

Bei Durchsicht dieser Tabellen wird man wohl dem Standpunkte, den König und Schuloff in dem Artikel: Über Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, Phot. Korr. 1922, Nr. 736—739, S. 43 ff.[31]) gegenüber den Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und Desensibilisierungswirkung eingenommen haben, beipflichten müssen. Wie man aus den Tabellen ersieht, erhält man durch Einführung einer Nitro-

*) S. S. 284 u. 304.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gruppe in den Dimethylaminobenzaldehyd in m-Stellung aus der sehr stark im Grün sensibilisierenden Kombination dieses Aldehydes mit den Salzen von α-Picolin oder 2-Methyl-5-äthylpyridin einen kräftigen Desensibilisator.

Durch Elimination der Dimethylaminogruppe, wodurch m-Nitrobenzaldehyd entsteht, also durch Erhöhung der Azidität der Aldehydkomponenten, wird die Desensibilisierungswirkung gewaltig gesteigert.

Eliminiert man die Nitrogruppe im m-Nitrobenzaldehyd, wodurch man zum Benzaldehyd gelangt, so erhält man eine zwar merklich, aber bedeutend schwächer desensibilisierende Verbindung. Ersetzt man die Pyridiniumsalze in den vorstehenden Kombinationen durch eine Chinaldiniumkomponente, z. B. durch Salze von Chinaldin oder β-Naphthochinaldin, so wird die Wirkung besonders durch letztere Komponente stark erhöht, wobei aber mit wachsendem Molekulargewicht die Löslichkeit abnimmt.

Ersetzt man die Nitrogruppe des m-Nitrobenzaldehydes durch die Amidogruppe, so gelangt man zu einer Substanz, welche kaum mehr weder eine sensibilisierende noch eine desensibilisierende Wirkung zeigt.

Ersetzt man einen Wasserstoff der Amidogruppe des Amidobenzaldehydes durch die Acetylgruppe, so wird wieder eine merkliche Desensibilisierungswirkung beobachtet.

Während in den angeführten Beispielen eine Erhöhung der Azidität des Aldehydrestes mit einer Erhöhung der Desensibilisierungswirkung, eine Erhöhung der Basizität mit einer Verminderung Hand in Hand geht, welche so weit gehen kann, daß man schließlich (bei Anwendung von Dimethylamidobenzaldehyd) zu wirksamen Sensibilisatoren gelangt, so trifft diese Regel doch nicht bei allen Vertretern der Pinakryptolklasse zu.

So läßt die Wirkung der Kombinationen, welche von Halogen-Substitutionsprodukten des Benzaldehydes oder m-Nitrobenzaldehydes ausgehen, viel zu wünschen übrig.

Die Aldehyde, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, führen wenigstens in den in der Tabelle angegebenen Beispielen zu völlig unwirksamen Verbindungen, die aber bei Alkylierung der Hydroxylgruppe wieder eine beträchtliche Desensibilisierungswirkung erlangen.

Die Einführung einer Alkoxygruppe in den Chinaldinrest (Stell. 6) verringert zwar etwas die Desensibilisierungswirkung, erhöht aber die Löslichkeit.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Inwiefern der Säurerest von Einfluß ist, wurde am Kondensationsprodukt aus Naphthochinaldin und m-Nitrobenzaldehyd erprobt, indem das Jodäthylat des Naphthochinaldins durch das Bromäthylat und Diäthylsulfat, ferner durch Jodmethylat und Methyl-p-toluolsulfonat ersetzt wurde. Die Desensibilisierung der Kondensationsprodukte blieb in allen Fällen die gleiche, das Methyl am Stickstoff wirkte auf die Entwicklung weniger verzögernd als die Äthylgruppe, während der Säurerest höchstens auf die Löslichkeit von Einfluß war.

Zu erwähnen wäre noch, daß durch die Einführung von Alkoxygruppen in den Aldehyd- oder Basenrest die Färbekraft der so entstehenden Körper sehr stark erhöht wird, so daß sie sich sogar zum Teil für die Textilfärberei eignen. So erhielt Schuloff bei Verwendung von Anisaldehyd, 2-4-Dimethoxybenzaldehyd usw., ferner von Aldehyden ohne Substituenten, wie Zimtaldehyd, verhältnismäßig licht-, säure- und waschechte basische Farbstoffe. Eine derartige für Textilzwecke brauchbare Kombination stellt z. B. der Farbstoff aus Anisaldehyd und 6-Äthoxychinaldiniumsalzen dar. Nicht alkylierte Oxyaldehyde sind dagegen säure- und lichtunecht. Außer dem Benzaldehyd führen manche andere Aldehyde, wie z. B. Zimtaldehyd, Nitrozimtaldehyd, Glyoxal, ebenfalls zu desensibilisierend wirkenden Substanzen.

Von besonderem Interesse ist die durch manche Beispiele der vorhergehenden Tabellen erhärtete Tatsache, daß auch Vertreter der Pinakryptolklasse, welche keine Nitrogruppe im Molekül enthalten, dennoch eine starke desensibilisierende Wirkung besitzen können. Besonders möge hier auf den in Tabelle III (S. 155) verzeichneten Farbstoff Nr. 7 hingewiesen sein, der nach der theoretischen Prüfung durch Herrn Dr. Lüppo-Cramer die Empfindlichkeit einer hochempfindlichen Platte um etwa 30° Eder-Hecht herabdrückt.

Hamer[142]) stellte, wie schon bemerkt wurde, fest, daß auch ausgesprochen basische Aldehyde eine allerdings für die Praxis zu schwache Desensibilisierung herbeiführen können. Am stärksten war nach Hamer diese Wirkung bei den Produkten aus 6-Aminochinaldin und Benzaldehyd, p-Aminobenzaldehyd oder p-Dimethylaminobenzaldehyd*), außerdem aus 6-Dimethylaminochinaldin und p-Acetaminobenzaldehyd, oder schließlich auch o-p-Dioxybenzalde-

*) Das Produkt aus p-Dimethylamidobenzaldehyd und 6-Dialkylamidochinaldin ist nach dem Fr. Pat. 508092 von 1920 ein Sensibilisator (s. Pantochrom, S. 87 f.).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

hyd, die allerdings nicht zu den basischen Aldehyden zu zählen sind. Mit o-Oxybenzaldehyd gibt nicht nur 6-Äthoxychinaldin, sondern auch Chinaldin selbst ein Produkt, das (als Jodmethylat) schwächer als Safranin wirkt. Sie findet ferner, daß die Produkte aus Chinaldin und 6-Äthoxychinaldin mit m-Nitrobenzaldehyd als Äthyl-p-Toluolsulfonate schwächer, als Methyl-p-Toluolsulfonate stärker als Safranin wirken.

Ein stärkerer Desensibilisator ist auch das Jodmethylat einer Verbindung, die man sich durch Kondensation von Chinaldin mit Furfurol entstanden denken kann.

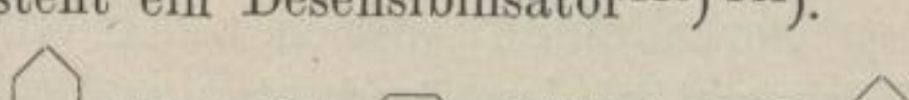
Bei allen diesen Verbindungen wird nach Angabe von Hamer die Desensibilisierungsfähigkeit durch Sulfit angegriffen, bei einigen Kondensationsprodukten mit Benzaldehyd oder seinen Derivaten wird sie auch durch Karbonat geschwächt.

V. Stickstoff-Analoga der Sensibilisatoren.

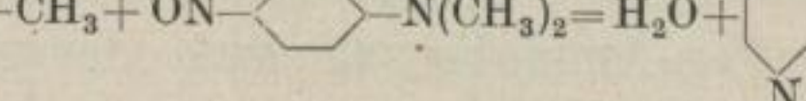
Eine andere theoretisch interessante Beziehung zwischen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren wurde von Hamer aufgefunden. Wenn man in gewissen Sensibilisatoren eine —CH— Gruppe durch Stickstoff ersetzt, so erhält man desensibilisierende Körper. Doch hat auch diese Regel keine allgemeine Gültigkeit, denn die den Pseudozyaninen entsprechenden Azozyanine mit zwei durch ein Stickstoffatom verknüpften Chinolinkerne sind ohne photographische Wirkung[50]) [142]).

1. Pinaflavol-Analoga.

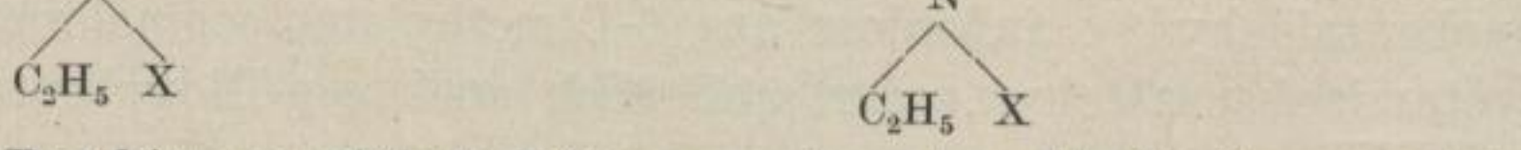
Kondensiert man bei der Herstellung des Sensibilisators Pinaflavol das Picolinjodäthylat statt mit p-Dimethylaminobenzaldehyd



nach bekannter Reaktion mit p-Nitrosodimethylanilin,



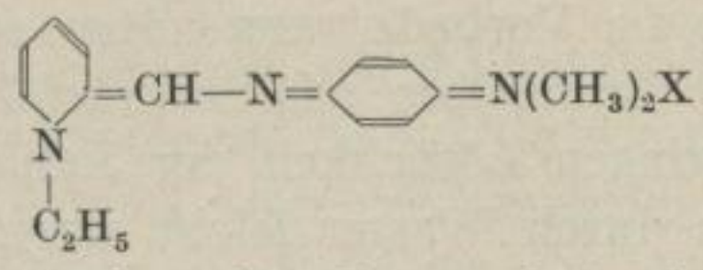
so entsteht ein Desensibilisator[120]) [141]).



Der hier angeführte Körper sowie andere Verbindungen gleicher Art sind zum ersten Male von Kaufmann und Valette[118]) be-

schrieben worden. Ihr Desensibilisierungsvermögen wurde von Smith[42]) entdeckt und von Hamer eingehend untersucht.

Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß man bei diesen Desensibilisatoren ebenso wie in der Gruppe des Safranins die charakteristische Chinonimidbindung annehmen kann, wenn man z. B. nach E. Rosenhauer[137]) die gewiß mögliche Annahme macht, daß sie in einer zweiten tautomeren Form, wie



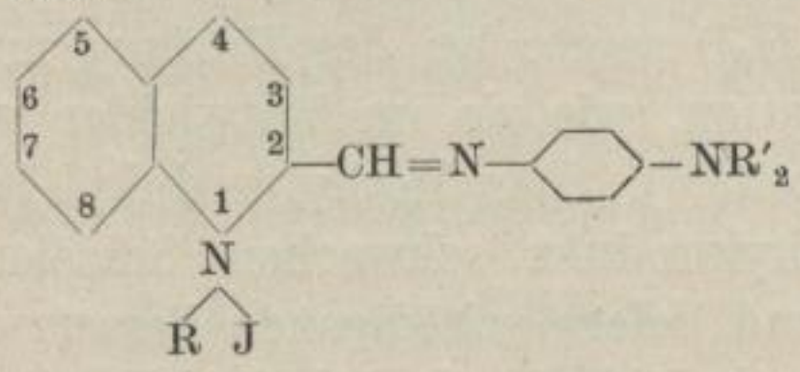
bestehen können. Es sei nochmals erwähnt, daß die unwirksamen Azozyanine auch Chinonimidfarbstoffe sind[142]). Nach Steigmann[120]) ist das Nitrosodimethylanilin schon an sich ein Desensibilisator, wenigstens in feuchtem Zustande. Hamer hat eine große Anzahl analog gebauter Farbstoffe untersucht. Der praktischen Verwendung stehen neben der Unbeständigkeit gegen Sulfit noch andere Übelstände entgegen, die bei den einzelnen Körpern angeführt sind.

Die Verbindung, deren Struktur eingangs wiedergegeben ist und die als p-Dimethylaminoanil des Pikolinaldehydjodäthylats anzusprechen ist, ist in ihrer Wirkung dem Safranin überlegen[169]), schleiert nicht, färbt aber die Platte gelb. Sie wird durch Sulfit und Karbonat stark angegriffen und zerstört etwas das latente Bild. Ebenso verhält sich das Jodmethylat.

Zahlreiche Körper von diesem Typus sind geprüft worden und werden ausnahmslos als Desensibilisatoren[169]) angesprochen. Die entsprechenden Kohlenstoffverbindungen sind, soweit bekannt, Sensibilisatoren.

In den untersuchten Fällen[50])[169]) wird bei Ersatz der Gruppe $=CH-$ durch $=N-$ das Absorptionsmaximum um 25—60 mμ gegen das rote Ende des Spektrums verschoben.

Die Verbindungen, die aus dem Chinaldin[50]) hergestellt werden, entsprechen dem Typus:

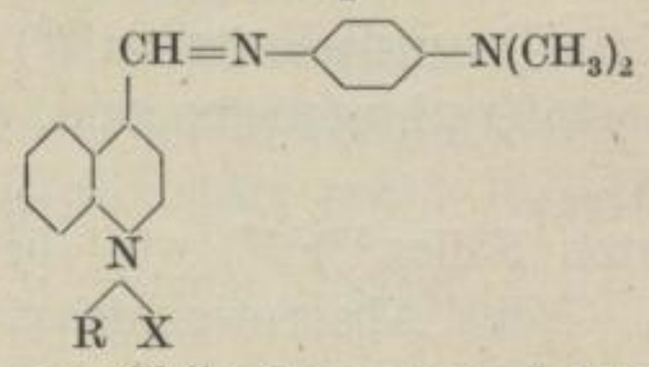


Zur Untersuchung[141]) kamen drei Körperpaare, und zwar: a) mit $R=[CH_3]$; b) mit $R'=[C_2H_5]$; c) mit $R=[CH_3]$ und einer CH_3-Gruppe

in 6 Stellung. Von jeder dieser Verbindungen wurde 1. das Jodmethylat (R=[CH_3]) und 2. das Jodäthylat (R=[C_2H_5]) untersucht. Alle Verbindungen sind stärkere Desensibilisatoren als Safranin, nur die Kombination 2c war dem Safranin ungefähr gleich. Sie schleiern nicht oder nur äußerst wenig, mit Ausnahme von 1a. Durch Sulfit oder Soda in der Konzentration, wie sie im Entwickler vorliegt, werden sie bedeutend geschwächt, doch würden die nicht schleiernden Verbindungen trotzdem im Vorbade verwendbar sein, da sie nach Adsorption durch das Bromsilber widerstandsfähig sind. Aber abgesehen von der geringen Löslichkeit der Jodide leiden sie an dem Übelstande, daß sie durch Wasser leicht zersetzt werden und ihre Zersetzungsprodukte das latente Bild angreifen. An Verbindung 2a wurde durch Vergleich des Chlorids und Bromids nachgewiesen, daß die Desensibilisierung unabhängig von dem Säurerest ist.

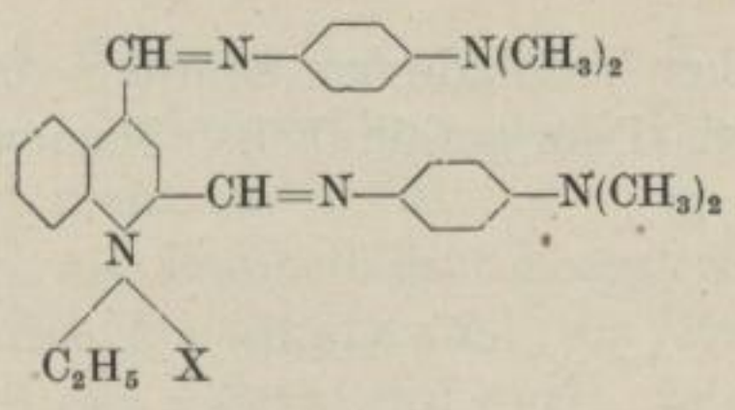
Hamer[141]) hat noch eine große Zahl von Verbindungen untersucht, in denen die Chinaldinkomponente in der Stellung 6 die Aminogruppe, die Dimethylaminogruppe, die acylierte Aminogruppe (NHAc.) mit den verschiedensten Säureresten, die Nitrogruppe, Cl oder Br enthält oder an anderer Stelle substituiert ist. Als 2. Komponente wurde in der Regel p-Nitrosodimethylanilin, zuweilen p-Nitrosoanilin oder p-Nitrosodiäthylanilin verwendet.

Alle diese Verbindungen zeigen die gleiche oder eine etwas stärkere Wirkung als das Safranin, aber nicht die Überlegenheit, wie die vorher besprochenen einfacheren Derivate. Einige von ihnen erzeugen Schleier. Auch die Körper



die sich also statt vom Chinaldin vom 4-Methylchinolin (Lepidin) ableiten, desensibilisieren stärker als Safranin, sie werden durch Sulfit wenig geschwächt und sind als Vorbad wirksam. Das Jodäthylat (R = [C_2H_5]) zeigte bei der Prüfung mit Soda oder Sulfit in der Konzentration, wie sie im Entwickler vorliegt, bemerkenswerte Beständigkeit[169]). Das Methylprodukt (R=[CH_3]) gibt reine Platten, das Äthylprodukt schwachen Schleier; beide schädigen etwas das Bild und liefern schädigende Zersetzungsprodukte.

Das 2,4-Dimethylchinolin-jodäthylat[169]) gibt einen Körper der Formel



der wie Safranin desensibilisiert, aber das latente Bild angreift und schleiert.

Das Kondensationsprodukt mit β-Naphthochinaldinjodäthylat[50]) desensibilisiert nicht annähernd so kräftig wie das Chinaldinderivat. Bei Verwendung von 2-Methylacenaphthenpyridin[147]) erhält man einen stärkeren Desensibilisator als Safranin, der durch Sulfit und Karbonat zerstört wird.

An Thiazolverbindungen war bereits von Smith eine Empfindlichkeits-verringernde Wirkung festgestellt worden. Seine Untersuchungen bezogen sich auf die Kondensationsprodukte von 2,4- und 2,5-Dimethylthiazol-jodmethylat und von 4,5-Diphenyl-2-methylthiazol-jodmethylat mit p-Nitrosodimethylanilin. Hamer[141]) hat die Wirkung einiger hierher gehöriger Körper in Form der Jodäthylate geprüft. Die Verbindung aus 1-Methylbenzthiazol[141]) desensibilisiert stärker als Safranin, schleiert aber. Die Verbindungen aus dem entsprechenden Methyl-β- und -α-Naphthothiazol sind ebenfalls wirksam[138]).

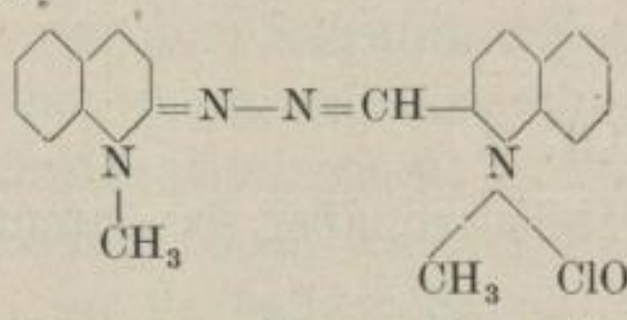
Von zehn Substanzen des Anil-Typus, deren Wirkung verglichen wurde, sollen nur zwei dem Safranin praktisch gleichwertig sein[169]), nämlich die Kondensationsprodukte des Nitrosodimethylanilins mit Chinaldinjodäthylat und mit 2,5-Dimethylthiazoljodäthylat. Im Widerspruch dazu steht allerdings der nachfolgende Hinweis darauf, daß ihre Verwendung nicht empfohlen werden könne, da Vertreter dieses Typus Zersetzungsprodukte ergeben, die das latente Bild angreifen.

Verwandt mit den hier behandelten Körpern sind die Verbindungen, die von Kaufmann und Valette[118]) zum ersten Mal hergestellt, von W. König und von Rosenhauer[137]) auf verschiedenen anderen Wegen erhalten wurden und sich — in der einen tautomeren Form — durch den Mehrgehalt einer Iminogruppe (—NH—) in der Kette von ihnen unterscheiden.

2. Pinazyanol-Analoga.

Andersartige Desensibilisatoren erhält man, wenn man in den Karbozyaninen zwei Kohlenstoffatome durch Stickstoffatome ersetzt.

Die Synthese solcher Verbindungen wurden von Fuchs und Grauaug[116]) ausgeführt. Dem gewöhnlichen Pinacyanol entspricht nachstehendes Perchlorat.



Außer dieser Verbindung wurden noch weitere dargestellt, in denen auch ein Pyridinring oder Benzthiazolringe die Stelle der Chinolinringe einnehmen.

Alle diese Farbstoffe sollen ein starkes Desensibilisierungsvermögen besitzen und sowohl im Vorbade, wie als Zusatz zum Entwickler verwendbar sein. Es sind die einzigen Vertreter dieses Abschnittes, die gegen Sulfit beständig zu sein scheinen.

VI. Nitrofarbstoffe.

Durch Einführung einer Nitrogruppe wird bei den Pinakryptolen ein Sensibilisator in einen Desensibilisator verwandelt, aber auch sonst sind desensibilisierende Nitroverbindungen bekannt.

Steigmann sieht in der Nitrogruppe den wesentlichen Bestandteil im Molekül dieser Desensibilisatoren[122]). Wie bereits ausgeführt, ist die Nitrogruppe für die Wirkung der Pinakryptole weder im positiven, noch im negativen Sinne ausschlaggebend. Trotzdem ist die Untersuchung von Nitrokörpern nicht ohne Interesse gewesen. Es möge auch daran erinnert werden, daß Nitrite und Nitroprussidnatrium gleichfalls desensibilisieren. Dagegen sollen Nitrate diese Erscheinung nicht zeigen[87]).

1. Nitrofarbstoffe.

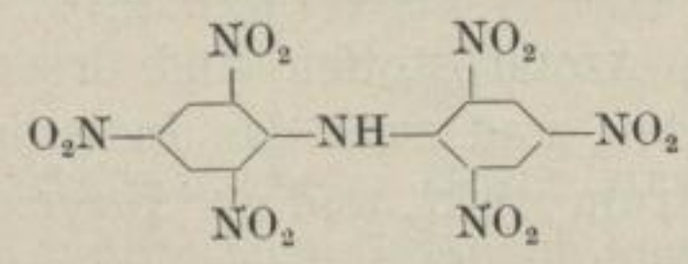
Im Gegensatz zu den weiter unten behandelten nitrierten Farbstoffen sollen in diesem Abschnitte jene Nitrofarbstoffe besprochen werden, welche ihre Farbe hauptsächlich der chromophoren Gruppe $-NO_2$ verdanken, wenn auch zum Zustandekommen des Farbstoffcharakters noch das Vorhandensein von auxochromen Gruppen, Hydroxyl- oder Amidogruppen nötig ist.

Die Pikrinsäure[22]) [24]) [25]), ein dreifach nitriertes Phenol von gelber Farbe, soll in 1 proz. Lösung im Blau ebenso stark wie Phenosafranin, in den übrigen Teilen des Spektrums aber unbedeutend

desensibilisieren. Ihre Wirkung ändert sich mit der Konzentration und ist wohl nur eine Schirmwirkung, denn Pikrinsäure färbt das Bromsilber überhaupt nicht an[29 [S. 85]]).

Über Pikrinsäure als Desensibilisator sagt E. Wagner[172]) zusammenfassend: Pikrinsäure setzt wohl die Empfindlichkeit der Emulsion herab und dieser Effekt wird durch sie selbst, nicht durch das von Calvet angenommene Reduktionsprodukt, die Pikraminsäure, verursacht. Nach den vorangegangenen Ausführungen ist aber Lüppo-Cramer recht zu geben, wenn er bezweifelte, daß Pikrinsäure als ausgesprochener Desensibilisator anzusehen sei.

Der Farbstoff Aurantia[17]) [22]) [24]) [25]) [72]) [90]), das rötliche Ammoniumsalz eines sechsfach nitrierten Diphenylamins, ist besonders von Lumière und Seyewetz empfohlen worden.



In einer Lösung 1 : 1000 desensibilisiert er im Blau ebenso oder stärker als Phenosafranin, im übrigen Spektralbereich aber schwächer[88]). Zum stark alkalischen Hydrochinonentwickler kann es ohne Nachteil zugesetzt werden. Es färbt entgegen der Behauptung von Lumière und Seyewetz[29 [S. 85]]) nach Crabtree und Dundon[89]) die Schicht und die Finger stark an und läßt sich nur langsam auswaschen. Für Autochromplatten ist es wohl ausreichend, da diese wenig empfindlich sind; für hochempfindliche Platten ist es aber völlig ungenügend[17]) [29 [S. 86]]) [68]) [126]).

Auch Naphtholgelb[120]), ein nitriertes und sulfuriertes α-Naphthol, sowie das nitrierte Tyrosin[122]) gehören zu den Desensibilisatoren.

2. Nitrierte Farbstoffe.

Steigmann suchte zu neuen Desensibilisatoren zu gelangen, indem er von bekannten Sensibilisatoren ausging und in diesen einzelne Atome, bzw. Atomgruppen durch Nitrogruppen ersetzte[104]). Dadurch sollte gewährleistet werden, daß der betreffende Nitrokörper tatsächlich an Bromsilber adsorbiert werde. Er beschäftigte sich besonders mit der Gruppe der Phthaleine, über deren sensibilisierende Wirkung bereits ausführlich berichtet worden ist. Er hat durch energische Nitrierung des Fluoreszeins und des Erythrosins Desensibilisatoren erhalten [122]). Der Eosinscharlach, ein Eosin, in dem zwei Bromatome durch Nitrogruppen ersetzt sind, desensibilisiert

naß noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000, während er im trockenen Zustande gar nicht oder fast gar nicht desensibilisiert[104]) [105]) [107]) [108]) [109]) [120]). Er wird im Entwickler zerstört und ist daher unbrauchbar. Tatsächlich befinden sich unter den Phthaleinen auch sonst schwache Desensibilisatoren, so daß die Anwesenheit der Nitrogruppe nicht allein ausschlaggebend sein dürfte.

Sehr bemerkenswert ist die Beobachtung von Hamer[141]), daß das Pinazyanol durch Einführung zweier Nitrogruppen aus einem Sensibilisator in einen sehr kräftigen Desensibilisator verwandelt wird. Seine Lösung 1 : 10 000 wirkt viel stärker als eine Safraninlösung 1 : 5000. Es zerstört das Bild nicht, gibt keinen Schleier und färbt nicht an. Aber es wird durch Sulfit und Karbonat zerstört und kommt daher für den praktischen Gebrauch nicht in Frage.

Auch unter den Azofarbstoffen sind desensibilisierende Nitrokörper gefunden worden, und zwar das Indischgelb[22]), das schwach über das ganze Spektrum wirkt, und der Ester des Janusgelb[49]), der schleiert.

VII. Andere Farbstoffklassen.

Die bisher besprochenen Desensibilisatoren ließen sich zu Farbstoffgruppen zusammenschließen, und wenn auch keine sicheren Voraussagen über die desensibilisierende Wirkung bei noch ungeprüften oder neuen Vertretern dieser Gruppen gemacht werden können, so läßt doch die Zugehörigkeit eines Körpers zu einer dieser Gruppen eine Prüfung seiner photographischen Wirksamkeit angezeigt erscheinen. In den übrigen Farbstoffklassen finden sich ebenfalls stärkere und schwächere Desensibilisatoren, bei denen aber eine Zusammenfassung nach gewissen Merkmalen nicht oder noch nicht möglich ist. Sie sollen, nach der üblichen Klasseneinteilung der Farbstoffe geordnet, besprochen werden.

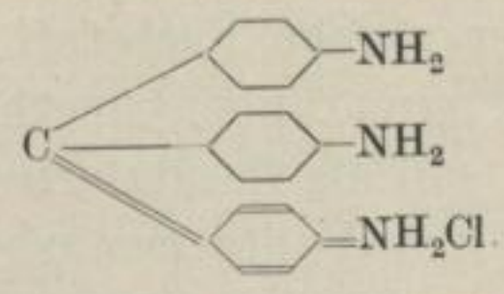
1. Triphenyl- und Diphenylmethanfarbstoffe.

Zu den Triphenylmethanfarbstoffen gehört eine Reihe von Sensibilisatoren. Es sind die Phthaleine und das Äthylviolett, die an der zugehörigen Stelle bereits besprochen worden sind.

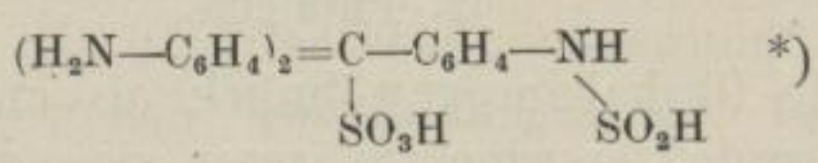
Merkwürdigerweise besitzt das Fuchsin[62]) [96]) [120]) [124]) [125]) [135]) [136]), das in naher Beziehung zum Äthylviolett steht, ein ausgezeichnetes Desensibilisierungsvermögen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das Fuchsin ist ein Gemisch von Pararosanilin



mit dem homologen Rosanilin. In nassem Zustand desensibilisiert das Fuchsin besser, als nach dem Eintrocknen. Daß es praktisch nicht verwendet werden kann, ist auf seine altbekannte Unbeständigkeit gegen Sulfit zurückzuführen, die es auch nach der Adsorption durch Bromsilber zeigt. Sie beruht, wie Wieland und Scheuing[94]) für den Fall der Einwirkung freier schwefeliger Säure gezeigt haben, wohl auf der Bildung der N-Sulfinsäure der Fuchsinleukosulfosäure.



Auch die übrigen Farbstoffe dieser Grupe sind infolge ihrer Sulfitempfindlichkeit vom praktischen Gebrauch ausgeschlossen[96]) [126]) [171]). Während Einführung von Äthylgruppen das Pararosanilin in einen, wenn auch wenig intensiven Sensibilisator, das Äthylviolett, verwandelt, werden die vollständig oder unvollständig methylierten Verbindungen, das Kristallviolett[71]) [82]), bzw. Methylviolett[62]), als Desensibilisatoren erwähnt. Das Methylviolett ist früher als Sensibilisator empfohlen worden. Kristallviolett soll schleiern[126]).

Das verwandte Viktoriablau desensibilisiert nach einer Angabe unter Verschleierung[49]) [62]), nach einer anderen überhaupt nicht[126]).

Das Malachitgrün[49]) [62]), das zum Unterschied von den bisher behandelten Farbstoffen nur zwei basische Gruppen enthält, ist ein außerordentlich starker Desensibilisator, der gleichzeitig verschleiert.**) Auch dieser Körper wurde früher für einen Sensibilisator gehalten. Die nah verwandten Farbstoffe Brillantgrün[13]) [29 [S. 125, 126]]) [126]) und Methylgrün[29 [S. 125]]) [71]) [82]) desensibilisieren ebenfalls.

Das hydroxylhaltige Korallin (Rosolsäure)[17]) [29 [S. 71]]) ist ein

---

*) Von vielen Autoren wird von einer „Zerstörung" des Desensibilisators durch das Sulfit der Entwicklerlösung gesprochen. In den meisten Fällen dürfte es sich wohl nicht um eine Zerstörung, sondern um einen mehr oder minder tiefgreifenden Eingriff in das Desensibilisatormolekül, z. B. nach Art des angeführten Falles, handeln. Auch die Reduktion, ja vielleicht nur die Ausflockung, resp. Aussalzung des Desensibilisators mag des öfteren die Ursache des Versagens eines Desensibilisators in einer sulfithaltigen Entwicklerlösung sein.

**) S. Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, Halle 1927, S. 30.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

schwacher Desensibilisator, doch wird dieselbe Eigenschaft beim Aurin, das eigentlich der gleiche Farbstoff ist, geleugnet[126]).

Das Auramin[13]) [49]), ein Diphenylmethanfarbstoff, scheint nur schwach zu wirken. Es soll als Zusatzfarbstoff bei manchen Desensibilisatoren der Verschleierung entgegen arbeiten[49]). Seiner Wirkung ist wohl auch die Desensibilisierungsfähigkeit von Rapidfiltergrün[17]) [29] [S. 71]) wenigstens teilweise zuzuschreiben*).

Von den übrigen Triphenylmethanfarbstoffen desensibilisiert Neufuchsin ebenso stark wie Safranin, Setoglaucin und Setozyanin wirken noch kräftiger, ferner werden Patentblau, Wollgrün S und als schleiernde Farbstoffe Guineagrün G, Lichtgrün SF gelblich und Magenta genannt[126]).

2. Phtaleine.

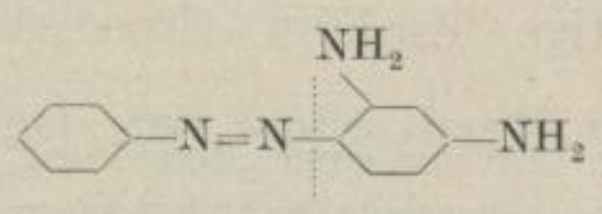
Obzwar die Phthaleine gewöhnlich als eine selbständige Farbstoffklasse behandelt werden, so lassen sie sich, wie schon bei den Sensibilisatoren (S. 105) ausgeführt wurde, in einem gewissen Sinne auch als den Triphenylmethanfarbstoffen zugehörig betrachten. Bezüglich der Möglichkeit einer engeren Beziehung sei auf S. 121 hingewiesen.

Daß nitrierte Phthaleine desensibilisieren, ist bereits besprochen worden. Diese Fähigkeit zeigen auch die basischen Phthaleine „Rhodamin 5 G“ und „Irisamin“, allerdings unter starker Schleierbildung[126]).

3. Azofarbstoffe.

Es sind bereits an früheren Stellen einige Farbstoffe, die die Azogruppe $-N=N-$ enthalten, erwähnt worden, so das Indoinblau und die Janusfarbstoffe beim Safranin, das Janusgelb und Indischgelb bei den Nitrofarbstoffen.

Der interessanteste Farbstoff dieser Gruppe ist derzeit das Chrysoidin, ein basischer Azofarbstoff, der als zweite Komponente, wie aus der Formel ersichtlich, das m-Phenylendiamin enthält



und als dessen Substitutionsprodukt aufgefaßt werden kann.

Wir halten es nicht für unwahrscheinlich, daß in dem Phe-

*) Es handelt sich hier wahrscheinlich um Rapidfiltergrün II spritlöslich, das sind Mischungen von Auramin und Brillantgrün. Beide Komponenten sind als Desensibilatoren bekannt.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

nylendiaminreste der eigentlich wirksame Bestandteil des Chrysoidins zu suchen ist.

Als Abschluß von zahlreichen zum Teil widersprechenden Angaben[15]) [22]) [25]) [29 [S. 126]]) [101]) [174]) können wohl die Versuche gelten, die Hamer[148]) vor kurzem veröffentlicht hat. Nach diesen ist das Chlorhydrat des Chrysoidins ein ebenso kräftiger Desensibilisator wie Safranin, aber für panchromatische Platten weniger geeignet. In der Verdünnung 1 : 1000 beraubt es die Platte vollkommen ihrer Entwicklungsfähigkeit, dagegen wirkt es 1 : 5000 angewandt sehr schwach. Seine starke Wirkung wird im alkalischen Entwickler aufgehoben. Denn sie ist nur dem Chlorhydrat zu eigen; die freie Base desensibilisiert nur schwach*). Nach Lumière und Seyewetz kann bei Autochromplatten, die man nicht in der Durchsicht zu beurteilen braucht, ein Vorbad mit 2% Chrysoidin angewandt werden.

Von den verschiedenen Abkömmlingen des Chrysoidins, die untersucht worden sind[148]), sei folgendes erwähnt: Einführung einer Methylgruppe in o-p-Stellung zu den Aminogruppen setzt die Wirkung herab, Brom an der gleichen Stelle läßt sie im wesentlichen unverändert, während Chlor sie über die Wirkung des Safranins erhöht.

Das Vesuvin[29 [S. 126]]), für welches ebenfalls m-Phenylendiamin als Komponente verwendet wird, wird auch als Desensibilisator genannt.

Schwache Desensibilisation wurde noch gefunden bei Bismarckbraun (mit dem Vesuvin im wesentlichen identisch), Diazurinblau, Janusgelb R, Spritgelb und Tanninorange R[126]). Die meisten Azofarbstoffe scheinen aber keine Desensibilisatoren zu sein, einige zerstören teilweise das latente Bild[126]).

4. Andere Farbstoffe.

Einer Patenschrift[132]) zufolge desensibilisieren gewisse Abkömmlinge des Anthrachinons und des Phenanthrenchinons auch dann, wenn sie farblos sind, bzw. die photographische Schicht nicht anfärben. Als Farbstoffe werden Alizarindirektblau B und Anthrachinonviolett, als Substanzen ohne Farbstoffcharakter 1-Nitroanthrachinon-2-karbonsaures Natrium und 2-Anthrachinonsulfosaures Natrium angeführt. Die ersten drei sollen als Vorbad, die vierte Substanz als Entwicklerzusatz verwendet werden. Sie werden besonders für panchromatische Platten empfohlen.

*) Nach Versuchen von G. Sachs vermag das Chrysoidin Bromsilber als Chlorhydrat anzufärben, dagegen nicht als freie Base.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Von Phenanthrenchinon leiten sich auch die Flavinduline von Homolka ab, die bei den Safraninen besprochen sind.

Von den Akridinfarbstoffen kommt praktisch keiner als Desensibilisator in Betracht[126]). Beim Phosphin und im geringen Ausmaße beim Akridingelb, die beide bereits als Sensibilisatoren besprochen sind, wurde zwar eine desensibilisierende Wirkung nachgewiesen, aber beim Phosphin von anderer Seite bestritten[29 [S. 125, 126]]). Akridingelb soll die Schleierbildung bei einigen Desensibilisatoren mildern[47]) [49]).

Von Thiazolfarbstoffen wurden von Hamer[126]) geprüft: Chloramingelb GG, Chlorophenin Y, Erika B extra, Mimosa, Primulin O und Thioflavin O. Sie zeigten keine bemerkenswerte Wirkung*). Beim Dianilgelb, das gleichzeitig Azofarbstoff ist, und beim Thioflavin T wurde schwache Desensibilisation gefunden[45]).

Das Chlorhydrat des Alkaloids „Apomorphin" oxydiert sich an der Luft zu einem blauen Farbstoff mit empfindlichkeitsverringernden Eigenschaften, der jedoch zu Schleierbildung führen soll[22]) [27]).

Schließlich soll ein grünlich-blau gefärbter Körper, der aus Chinosol, Dimethyl-p-phenylendiamin und Chromat entsteht, desensibilisieren, aber infolge Schleierbildung nicht verwendbar sein[122]).

VIII. Einige Handelsprodukte.

Bei den im Handel befindlichen Präparaten ist vielfach die Zusammensetzung unbekannt. Auch werden von verschiedenen Firmen identische Produkte unter verschiedenen Bezeichnungen verkauft.

So kamen nach Auffindung des Safranins zahlreiche Safraninpräparate unter den verschiedensten Namen, wie Pinasafrol[19])**) und „le Desensibilisateur Calmels"[29 [S. 68]]) in den Handel. Auch das „Desensitol" der Ilford Gesellschaft ist Safranin.

Das Pinakryptolgrün[38]) [58]) [65]) [66]) [68]) [89]) [102]) [106]), das von der I.-G. Farben erzeugt wird und dessen desensibilisierende Wirkung B. Homolka gefunden hat, ist ein Präparat von unbekannter Zusammensetzung. Daß es kein Flavindulinderivat sein dürfte, ist bereits auseinandergesetzt worden. Es bildet kleine körnige Kristalle, die im reflektierten Licht ein grünes Aussehen haben und in Wasser recht

*) Dagegen desensibilisieren die schon S. 161 von Hamer erwähnten sowie die auf S. 153f. in der Tabelle angeführten Farbstoffe.

**) Pinasafrol ist eine Lösung von Phenosafranin.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

leicht, leichter als Phenosafranin und Pinakryptol, mit grüner Farbe löslich sind. Lösungen 1 : 500 können als Vorratslösungen angesetzt werden. Sie sind lichtempfindlich, doch wurde gefunden, daß ein beschränkter Lichtzutritt nicht schadet[91]). Sie werden vor dem Gebrauch auf das zehnfache verdünnt. Für panchromatische Schichten soll die Lösung etwas konzentrierter, etwa nur auf das achtfache verdünnt, verwendet werden. Versuche haben gezeigt, daß man in 100 ccm dieser Bäder bis zu 25 Platten 9×12 desensibilisieren kann. Die Lösungen werden aber durch den Gebrauch schwächer, so daß eine so starke Ausnutzung nicht zu empfehlen ist[102]). Die Desensibilisationskraft des Pinakryptolgrüns kommt der des Safranins ungefähr gleich. Bei panchromatischen Platten ist es aber vorzuziehen. Doch gestattet es hier die Entwicklung nur bei einem sehr sicheren roten Filter und steht daher in solchen Fällen dem „Pinakryptolgelb" nach. Eine Lösung 3 : 10 000 vernichtet die Blauempfindlichkeit einer panchromatischen Platte nicht vollständig, die Grünempfindlichkeit bis auf Spuren und die Rotempfindlichkeit gänzlich[88]). Eine Platte, die in einer Lösung 1 : 10000 gebadet worden war, verlor beim Auswaschen nur in der ersten Viertelstunde etwas von ihrer Lichtunempfindlichkeit und blieb dann weiter ziemlich unverändert[77]). Das Pinakryptolgrün wird am besten im Vorbad verwendet. Es wird zwar angegeben, daß seine Wirkung schon nach einer halben Minute eintritt, doch geben die Vorschriften vorsichtshalber eine längere Badezeit an. Auch kann es vielen Entwicklern zugesetzt werden. Bei zu großer Konzentration des Entwicklers kommt es dabei oft zu Ausscheidungen. Besonders Hydrochinon, dessen Entwicklungsenergie es außerordentlich steigert[102]), verträgt sich schlecht mit dem Desensibilisator[58])[89])[91]). Dagegen verträgt es sich gut mit Rodinal, Glyzin und Metol[99])[102]). Es wirkt auf die Entwicklungsgeschwindigkeit teils beschleunigend, teils verzögernd ein. Die des Neols z. B. wird stark verzögert, die des Hydrochinons stark beschleunigt. Es hält die Platte weniger klar als Safranin[55]) und erzeugt einen leichten, aber deutlichen Schleier[89])[91])[141]). Trotz seiner grünen Farbe hat es nur ein geringes Anfärbevermögen. Es gibt aber Filmsorten, aus denen es sich nicht auswaschen läßt. Auch nehmen Farbrasterplatten bisweilen häßliche Töne an[146]).

Das Pinakryptolgrün gehört zu den besten Desensibilisatoren, ist aber nach einer von Herrn Dr. Lüppo-Cramer freundlichst zur Verfügung gestellten Mitteilung noch nicht das angestrebte Ideal, da es bei längerer Einwirkung eigentümlicherweise besonders

die Fingernägel stark anfärbt. Durch seine starke Eigenfarbe wird die Kontrolle der Entwicklung immerhin behindert, wozu noch die Schwierigkeiten kommen, die beim Arbeiten mit Farbraster- und Autochromplatten, wie schon oben erwähnt wurde, und schließlich durch die Anfärbung der Zwischenschichte mancher Filmsorten entstehen. Für viele Fälle der Praxis hält er das „Pinakryptolgelb" für vorteilhafter*).

Von der Firma Pathé Cinéma wird der basische Scharlach N[47)49)66)75)78)90)] der Cie. Nationale des Matières Colorantes empfohlen. Es ist ein Farbstoffgemisch[65)] von bis vor kurzem unbekannter Zusammensetzung, in dem Safranin, Auramin[78)90)] und Chrysoidin[49)148)] als Bestandteile vermutet worden sind. Nach den letzten Untersuchungen von Fr. Hamer[179)] ist es ein Gemisch von Farbstoffen, die dem Chrysoidin- und Safranintypus angehören. Solche Mischungen von Chrysoidin, z. B. mit Fuchsin unter dem Namen „Kardinal", mit Safranin unter dem Namen „Scharlach für Baumwolle", sind schon lange im Handel**). In der gebräuchlichen Konzentration[74)] läßt es bei panchromatischen Platten eine geringe Farbenempfindlichkeit für alle Wellenlängen, besonders für Rot bestehen[88)]. Daher soll es für farbenempfindliche und panchromatische Platten (entgegen einer anderen Angabe)[47)] nicht brauchbar sein[65)]. Die Färbung wird durch Wasser[47)], nach einer anderen Angabe aber erst durch Alkohol und verdünnte Essigsäure entfernt[65)]***). Die Bildung des Luftschleiers soll es besonders wirksam verhüten[75)].

Nach den bereits erwähnten Untersuchungen von Hamer[170)] entspricht das Desensibilisierungsvermögen einer Lösung 1 : 1000 dem einer Safraninlösung 1 : 5000. Der Farbstoff für sich ist als Präventivmittel gegen das Schleiern von panchromatischen Platten bei Hellichtentwicklung im Vorbadverfahren beträchtlich schlechter als Pinakryptolgrün, andererseits geben Safranin und „Basischer Scharlach N" viel reinere Platten als Pinakryptolgrün. Basischer Scharlach N greift das latente Bild schwach, je nach den Umständen mehr oder minder an, während dies bei Pinakryptolgrün und Safranin nicht der Fall ist. Die Behauptung, daß „Basischer Scharlach" dem Safranin darin überlegen ist, daß er die Finger nicht anfärbe,

*) S. darüber auch Eder, Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften, Halle 1927, S. 29, 112, 113; s. auch S. 300 dieses Bd.

**) Georgievics, Lehrbuch der Farbenchemie, 3. Aufl., 1907, S. 62.

***) Es soll nicht die Finger[47)], wohl aber die Fingernägel anfärben[92)].

wird nicht bestätigt. Die damit sensibilisierten Platten sind zuerst orange gefärbt, die gelbe Komponente wird in wenigen Minuten ausgewaschen, aber die zurückbleibende Rosafärbung verhält sich genau so wie die durch Safranin verursachte Anfärbung. Höchstens, daß die Zeitdauer des Auswaschens ganz unwesentlich verkürzt wird. Die schwache Zerstörung des latenten Bildes sowie die Entwicklungsverzögerung sind dem beigesetzten Chrysoidin zuzuschreiben. Als Desensibilisator für den praktischen Gebrauch ist also „Basischer Scharlach N" dem alten Safranin zumindest nicht überlegen.

Schluß.

Begreiflicherweise fehlt es auch nicht an Versuchen, eine theoretische Erklärung des Desensibilisierungsvorganges zu geben.

Es bestehen mehrere Theorien über das Wesen dieser Erscheinung. Da aber dieser Fragenkomplex von Lüppo-Cramer an einer anderen Stelle dieses Handbuches*) ausführlich behandelt wurde, so sei hier nur auf die einschlägigen Ausführungen des genannten Autors verwiesen.

Die plausibelste von den bisher bekannt gewordenen Deutungen ist wohl zweifellos die von Lüppo-Cramer aufgestellte Oxydationstheorie. Sie wird durch zahlreiche, geistvolle Versuche des Verfassers gestützt, welche insbesondere die Tatsache erhärten, daß die Desensibilisatoren eine starke photochemische Oxydationswirkung ausüben.

Wie von Hübl[55]) [82]) hervorgehoben wird, steht die Lüppo-Cramer'sche Oxydationstheorie auch nicht in Widerspruch zu der Kögel'schen Hydrierungstheorie**). Der wesentliche Unterschied zwischen beiden Theorien besteht wohl darin, daß Lüppo-Cramer eine direkte oxydative Beeinflussung des Halogensilbers annimmt, während es sich nach Kögel mehr um eine indirekte oxydative Einwirkung handeln würde; d. h. der durch die Belichtung des Halogensilbers aktivierte Wasserstoff würde dadurch an der Reduktion des Silbersalzes verhindert werden, daß er von dem ungemein leicht hydrierbaren Desensibilisator unter Bildung einer Leukoverbindung akzeptiert oder, anders ausgedrückt, vom Desensibilisator oxydiert würde.

---

*) J. M. Eder, Handb. d. Phot., II. Bd., 1. Teil, 3. Aufl., Halle 1927, S. 680ff. Dieser Band S. 276 ff.

**) Eder, Handb. der Photographie, Bd. II/1, 3. Aufl., S. 726—732.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

So anregend und geistvoll aber auch beide Deutungen des Desensibilisierungsvorganges sind, so geben sie dennoch dem synthetischen Chemiker, dem die Aufgabe der Herstellung neuer und wirksamer Desensibilisatoren zufällt, keine Richtschnur zur Erreichung dieses Zieles an die Hand. Enthalten sie doch keinen Hinweis darauf, wie die Körper, welche den in der Oxydationstheorie oder Hydrierungstheorie implicite enthaltenen Anforderungen entsprechen müßten, herzustellen oder in welchen chemischen Körperklassen sie zu suchen wären.

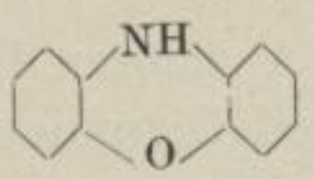
Dagegen scheint uns nach dem derzeitigen Stande unserer Kenntnisse beim zielbewußten Suchen nach neuen Desensibilisatoren die Übertragung der Gedankengänge der Witt'schen Farbentheorie auf die Chemie der Desensibilisatoren die beste Grundlage für eine praktisch brauchbare Arbeitshypothese zu bilden.

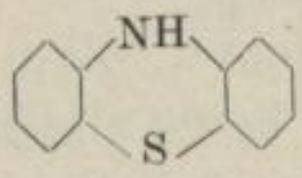
In Anlehnung an diese Theorie kann man wohl die Annahme machen, daß es nur eine beschränkte Anzahl von wirksamen chemischen Grundgruppen ist, welche Träger der desensibilisierenden Wirkung sind, und daß schließlich die Mannigfaltigkeit der zahllosen in ihren Eigenschaften, Nebenwirkungen und in ihrer praktischen Verwendbarkeit so verschiedenen Desensibilisatoren durch die Einführung von Substituenten in die einzelnen Grundtypen bedingt wird. Es sind das dieselben Gedankengänge, die Witt in der Farbstoffchemie zur Annahme von chromophoren und auxochromen Gruppen geführt haben. Ob nun diese Vorstellungen der Wirklichkeit entsprechen oder nicht, ist für den in Rede stehenden praktischen Zweck ganz ohne Belang. Jedenfalls ermöglichen sie es, die Arbeit des synthetischen Chemikers und des Photographen, dem die praktisch-photographische Prüfung obliegt, auf eine verhältnismäßig geringe Zahl von Körperklassen zu beschränken.

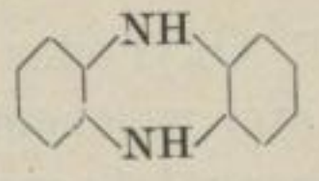
Wenn wir die Farbstoffe außer acht lassen, die weder praktisches noch theoretisches Interesse besitzen, und uns auf die Substanzen von ausgesprochen photodynamischer Wirkung beschränken, so sind es folgende sieben Grundtypen, auf welche sich die große Zahl der bisher bekannten Desensibilisatoren zurückführen lassen.

Grundtypus I. Klasse der Chinonimidfarbstoffe, welche sämtlich die Gruppe $\rangle C = N-$ (Carbimgruppe) als charakteristische chromophore Gruppe enthalten. Die einfachsten Vertreter dieser Farbstoffklasse, das Chinonimid und das Chinondiimid (siehe S. 135) sind farblos und werden erst durch die Substitution von mit Auxo-

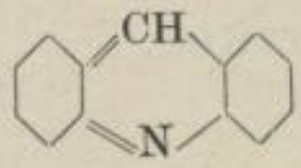
chromen beladenen Arylresten zu Farbstoffen, die parachinoide Konstitution besitzen müssen. Erfolgt durch O, S oder N Ringbildung, so entstehen Verbindungen, welche die Muttersubstanzen der Oxazin- (I), Thiazin- (II) und Azinfarbstoffe (III) bilden, und strukturell dem Anthrazen (IV) und Akridin (V) nahe verwandt sind.

I. 

II. 

III. 

IV.

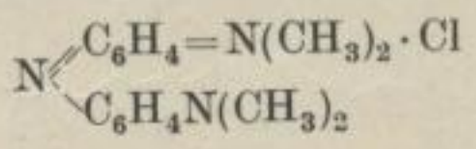
V. 

Die Struktur der Oxazine, Thiazine und Azine wurde früher als parachinoid aufgefaßt. Die heutigen, insbesonders von Kehrmann begründeten Anschauungen gehen aber dahin, daß die orthochinoide Struktur unter Annahme 4-wertigen basischen Sauerstoffs und Schwefels, bzw. 5-wertigen Stickstoffs, wohl die richtige ist, obschon in manchen Fällen auch eine para-Chinonstruktur denkbar wäre.

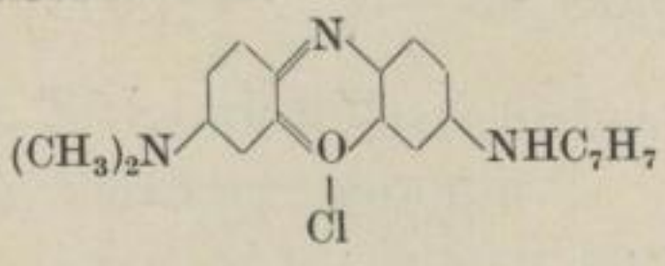
Als charakteristische, desensibilisierende Vertreter der interessierenden Untergruppen der großen Klasse der Chinonimidfarbstoffe mögen folgende durch ihre Formelbilder veranschaulicht werden.

Untergruppen der Chinonimine.

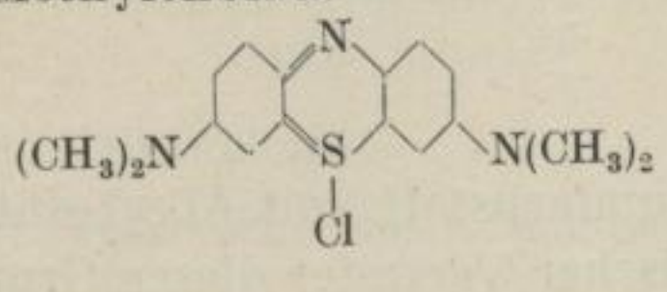
a) Indamine. Bindschedlers Grün.



b) Oxazine. Nilblau 2 B.



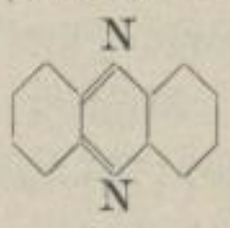
c) Thiazine. Methylenblau.



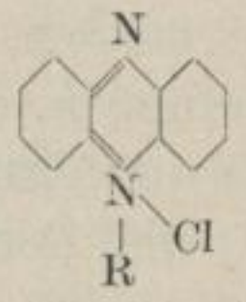
d) Azine.

Diese Untergruppe kann wieder in zwei Unterabteilungen gesondert werden. Alle Azinfarbstoffe leiten sich von zwei Grundsubstanzen (Typus A und B) ab, nämlich dem Phenazin (A) und dem N-R-Phenazoniumsalz (B):

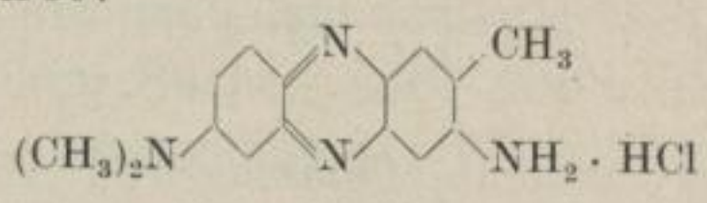
Typus A



Typus B

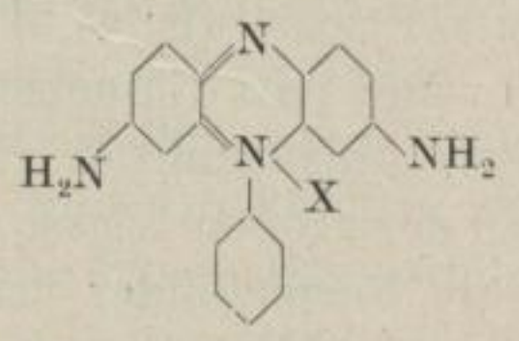


wobei R Alkyl oder Aryl bedeutet. Zum Typus A gehören die Eurhodine, unter welchem Namen heute alle Mono- und Diaminophenazine zusammengefaßt werden. Ein charakteristischer Vertreter der Eurhodine ist das Neutralrot:

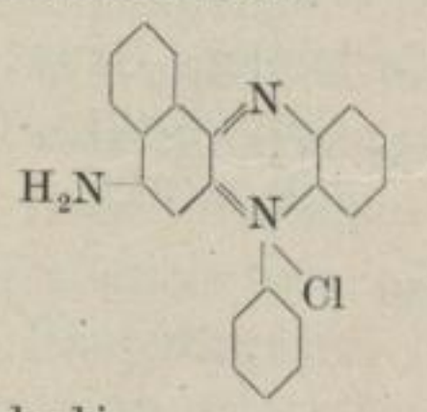


Typus B.

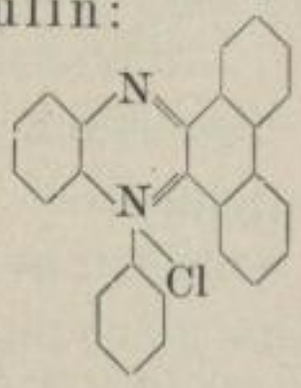
Zu dieser Farbstoffgruppe gehören die Safranine, deren charakteristischer Vertreter das Phenosafranin ist.



Ferner die Rosinduline, Rosindulin:

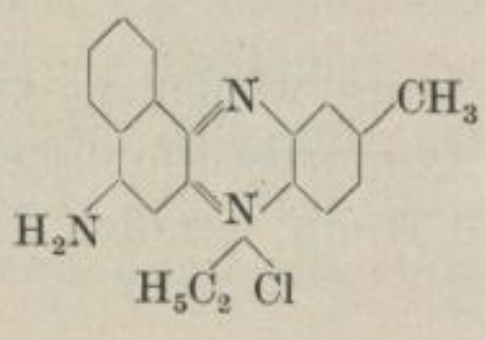


die Flavinduline, Flavindulin:



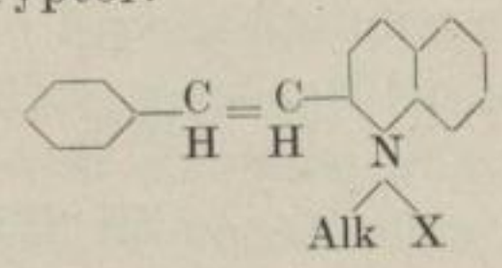
schließlich Phenazoniumfarbstoffe mit Alkyl statt Aryl am Stickstoff.

Ein charakteristischer Vertreter dieser Gruppe ist der Indulinscharlach:



Grundtypus II: Gruppe der Pinakryptole.

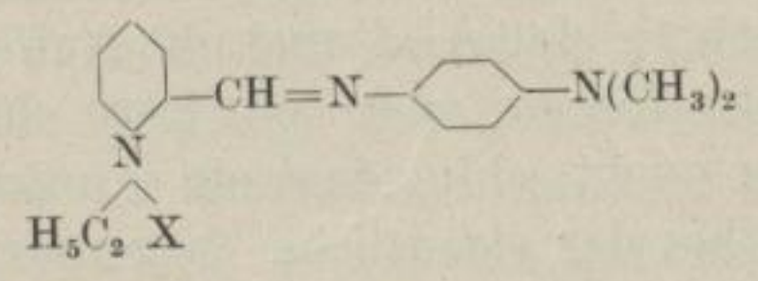
Einfachstes Pinakryptol:



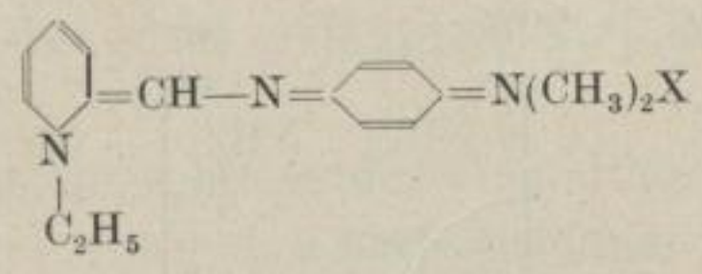
Grundtypus III: N-Analoga des Pinaflavols.

Ein charakteristischer Vertreter dieser Gruppe sei hier in zwei tautomeren Formen veranschaulicht:

Form A:

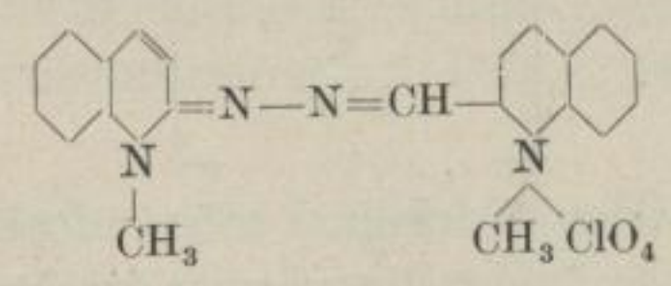


Form B:



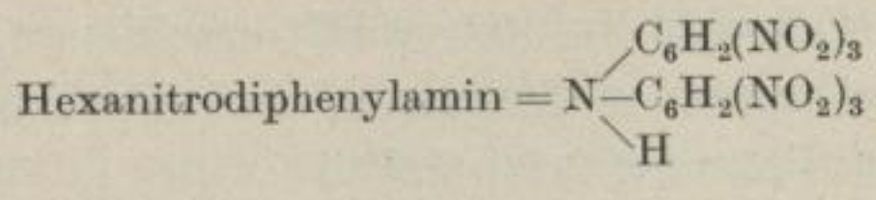
Grundtypus IV: N-Analoga des Pinazyanols.

Charakteristischer Vertreter:



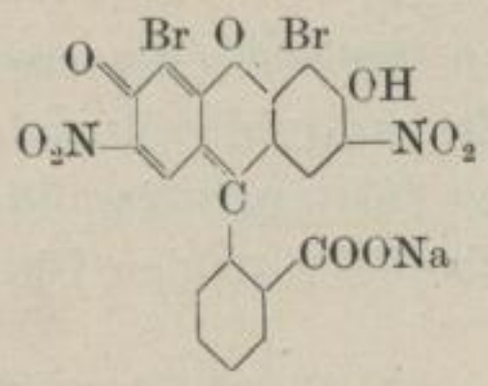
Grundtypus V: Nitrofarbstoffe.

Charakteristischer Vertreter Aurantia:



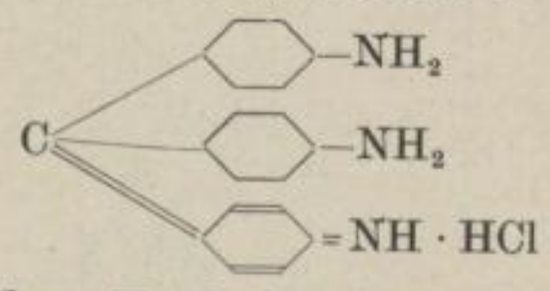
Grundtypus VI: Phthaleine.

Charakteristischer Vertreter: Eosinscharlach:

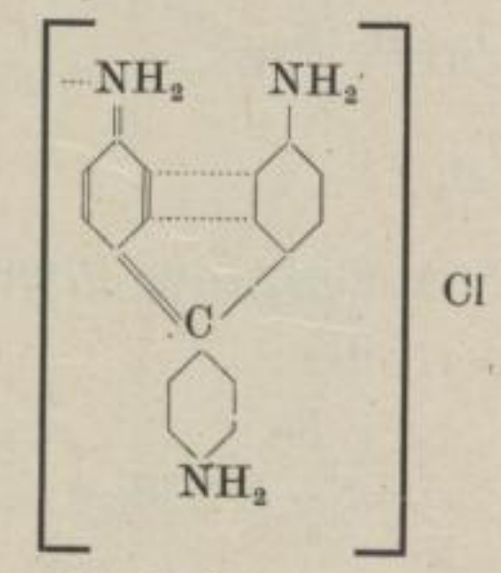


Eosinscharlach
(Col. Ind. Nr. 771)

Grundtypus VII: Triphenylmethanfarbstoffe.
Charakteristischer Vertreter: „Fuchsin“.



Die Konstitution des Fuchsins war lange Zeit Gegenstand reger Diskussionen, welche zu mehreren, untereinander mehr oder minder abweichenden Formulierungen dieses Repräsentanten der Triphenylmethanfarbstoffe führten. Es würde zu weit führen, näher auf die verschiedenen vorgeschlagenen Formelbilder einzugehen; nur soviel sei bemerkt*), daß u. a. auch die Auffassung des Fuchsins als Komplex in Frage kommt, wobei ein Kern chinoid ist und dabei mit einem anderen nicht chinoiden ein „inneres“ merichinoides Gebilde ergibt, welches der eigentliche Träger der intensiven Lichtabsorption wäre (s. Künstliche organische Farbstoffe, von H. E. Fierz-David, Berlin 1926, S. 208):



Diese Formulierung des Fuchsins möge deshalb an dieser Stelle wiedergegeben sein, weil sie die verwandtschaftlichen strukturellen Beziehungen, welche zwischen den Grundtypen I, VI und VII bestehen, sinnfälliger macht.

In neuester Zeit ist ein Patent[132]) erschienen, welches die Anwendung von Anthrachinon-Derivaten und -Farbstoffen als Desensibilisatoren unter Patentschutz stellt.

Da über die Wirksamkeit dieser Verbindungen nichts Näheres bekannt geworden ist, so wird vorläufig von ihrer Einordnung in eine eigene Gruppe abgesehen.

Die für die Praxis wichtigsten Desensibilisatorenklassen fallen wenigstens derzeit, soweit bekannt ist, unter die Grundtypen I und II. Allerdings ist die Frage noch offen, ob auch das Pinakryptolgrün, von dem vermutet wurde, daß es ebenfalls zu den Phenazoniumfarb-

*) S. S. 121.

stoffen gehöre (siehe dieses Handbuch II, 1, Halle 1927, S. 691ff.) und das zu den allerwichtigsten praktischen Desensibilisatoren zählt, auch tatsächlich in diese Farbstoffgruppe gehört. Jedenfalls ist es, wie schon früher ausgeführt, nicht mit einem Amidoflavindulin identisch. Auch eine Zahl von Patenten und Patentanmeldungen, die S. 141 erwähnt wurden und die verschiedene Safranine als Desensibilisatoren unter Patentschutz stellen, weisen auf die Bedeutung der Klasse der Azinfarbstoffe hin.

Zum Grundtypus II wiederum gehören Pinakryptol und Pinakryptolgelb, welche zusammen mit Pinakryptolgrün wohl die wichtigsten Desensibilisatoren des Handels darstellen. Mögen von verschiedenen Firmen auch andere desensibilisierende Produkte, z. B. Aurantia, Pikrinsäure, Gemenge von Methylenblau mit solchen Zusätzen, die angeblich das Schleiern verhindern sollen, diverse Vertreter der Azinfarbstoffe usw. usw. in den Handel gebracht oder empfohlen werden, so stehen sie doch sämtlich in der Gesamtheit ihrer Eigenschaften hinter den drei genannten Standardprodukten weit zurück.

Ein besonderes Interesse bietet der Grundtypus II auch in theoretischer Hinsicht, da er unter den verschiedenen Desensibilisatorenklassen wohl am besten Einblick in die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und photodynamischer Wirkung gewährt und außerdem die wenigstens in einzelnen Gruppen bestehende strukturelle Verwandtschaft mit sensibilisierenden Farbstoffen am deutlichsten erkennen läßt.

Wie schon im Abschlusse des Kapitels Sensibilisatoren ausgeführt wurde, stehen die Pinakryptole in engen Beziehungen nicht nur zur Klasse der Pinaflavole, sondern auch zur Klasse der Isozyanine, insofern man das Pinaflavol als Kondensationsprodukt eines p-Dialkylamidobenzaldehydes, die Isozyanine als Kondensationsprodukte eines o-Dialkylamidobenzaldehydes mit einer Chinaldiniumbase auffassen kann.*) Und während ein Vertreter der Pinakryptolreihe durch Einführung einer Nitrogruppe in den Aldehydrest des Pinaflavols in m-Stellung entsteht, erhält man nach der höchst interessanten Beobachtung von Hamer[141]) ebenfalls durch Einführung von Nitrogruppen in einen den Karbozyaninen angehörigen Vertreter der Zyaningruppe, nämlich in das Pinazyanol, einen Körper von sehr starker Desensibilisierungswirkung. Gewiß erhärtet auch diese Be-

*) Siehe S. 120.

obachtung die Annahme enger verwandtschaftlicher Beziehungen zwischen den genannten Sensibilisatoren und Desensibilisatoren.

Ein großes theoretisches Interesse besitzt ebenfalls die Farbstoffklasse vom Grundtypus III, da man auch die Vertreter dieser Gruppe als Pinaflavole auffassen kann, in denen eine CH-Gruppe der Kohlenstoffbrücke durch N ersetzt ist. Auch in diesem Falle wird also durch eine scheinbar geringfügige strukturelle Änderung des Moleküls ein äußerst stark sensibilisierender Körper in einen Desensibilisator verwandelt.

Das gleiche kann man auch am Grundtypus IV beobachten, insofern hier durch Ersatz zweier Kohlenstoffatome durch zwei Stickstoffatome aus den stark sensibilisierenden Karbozyaninen ebenfalls kräftige Desensibilisatoren entstehen.

Von theoretischem Interesse sind auch die Desensibilisatoren vom Grundtypus V, die zu den Nitrofarbstoffen (im Sinne der in der Farbstoffchemie maßgebenden Systematik) zählen, da sie immerhin auf eine gewisse Bedeutung der Nitrogruppen für das Zustandekommen einer Desensibilisierungswirkung schließen lassen, ebenso wie Nitrogruppen bei einer Reihe von im vorstehenden angeführten Desensibilisatoren keine unwichtige Rolle zu spielen scheinen. Jedenfalls dürfte aber die von Steigmann vertretene Ansicht, daß die Nitrogruppe die aktive Gruppe im Molekül dieser Desensibilisatoren sei, weit über das Ziel hinausschießen, da man ja gerade in der Klasse der Pinakryptole am besten sehen kann, daß auch Angehörige dieser Gruppe, die keine Nitrogruppe enthalten, eine kräftige Desensibilisierungswirkung ausüben können[87]). Die Nitrogruppe kann daher in dieser Desensibilisatorenklasse keineswegs der Hauptträger der empfindlichkeitsverringernden Wirkung sein, wenn sie auch die Gesamtwirkung und das Gesamtverhalten dieser Desensibilisatoren günstig beeinflußt.*)

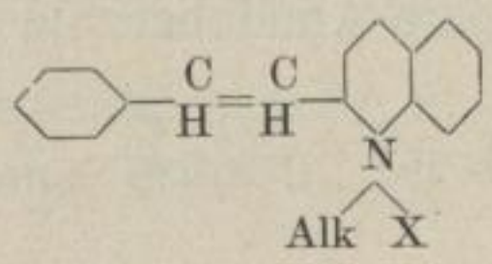
Wie Grundtypus VI zeigt, können Sensibilisatoren aus der Reihe der Phthaleine ebenfalls durch Einführung von Nitrogruppen in Desensibilisatoren verwandelt werden.

Was nun die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und photodynamischer Wirkung durch Abwandlung der einzelnen Grundtypen anbelangt, so haben wir schon bei der Besprechung der Pinakryptole (siehe S. 151ff.) eine Zahl von Beispielen für den Einfluß der Einführung oder Eliminierung bestimmter Substituenten

*) Vgl. die Tabelle auf S. 151ff.

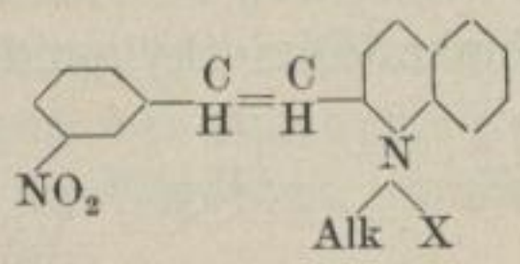
angeführt. Um den Einfluß dieser Abänderungen des Moleküls noch sinnfälliger zu machen, sollen im folgenden die markantesten Beispiele durch Strukturformeln verdeutlicht werden.

1. Einfachstes Pinakryptol (Benzaldehyd + Chinaldiniumsalz) Tabelle S. 151 Nr. 1



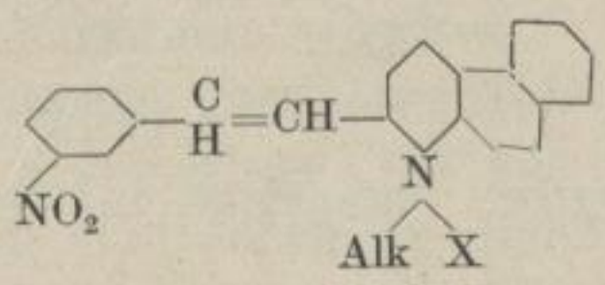
Schwächerer, nahezu farbloser Desensibilisator.

2. m-Nitrobenzaldehyd + Chinaldiniumsalz. S. 151 Nr. 4



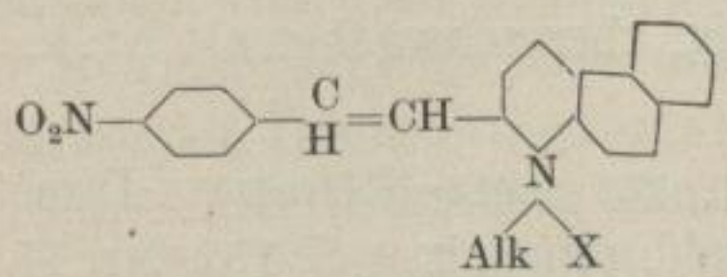
Desensibilisiert gut, erheblich stärker als Nr. 1. Die Kombination: m-Nitrobenzaldehyd + Chinaldiniumdiäthylsulfat entspricht dem Hauptbestandteil des Handelsproduktes „Pinakryptol".

3. m-Nitrobenzaldehyd + β-Naphthochinaldiniumsalz. S. 152 Nr. 9—15



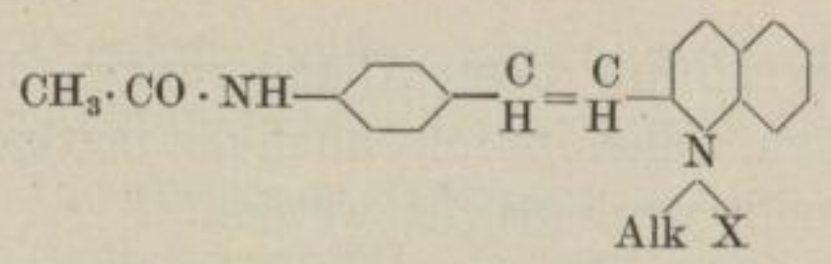
Desensibilisierungswirkung ungefähr gleichstark wie die des Phenosafranins, stärker als die von Nr. 2, verzögert beim Entwickeln noch stärker als 1 und 2 und bedeutend stärker als Phenosafranin.

4. Kondensationsprodukt aus para-Nitrobenzaldehyd + β-Naphthochinaldiniumsalz.



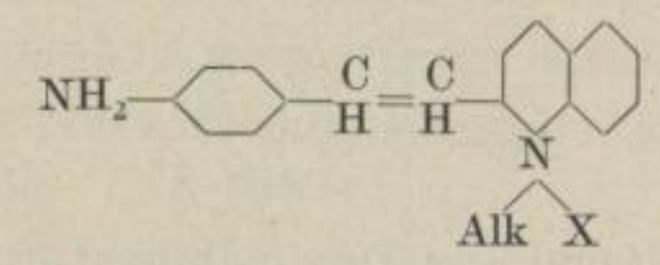
Desensibilisierungswirkung ungefähr gleich wie bei Nr. 3, Löslichkeit etwas geringer, verzögert weniger als Nr. 3.

5. Kombination aus para-Acetylamidobenzaldehyd + Chinaldiniumsalz.



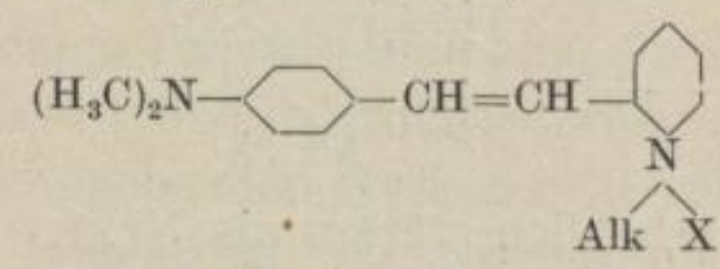
Desensibilisiert merklich, aber schwächer als Nr. 1.

6. Kombination aus para-Amidobenzaldehyd + Chinaldiniumsalz.



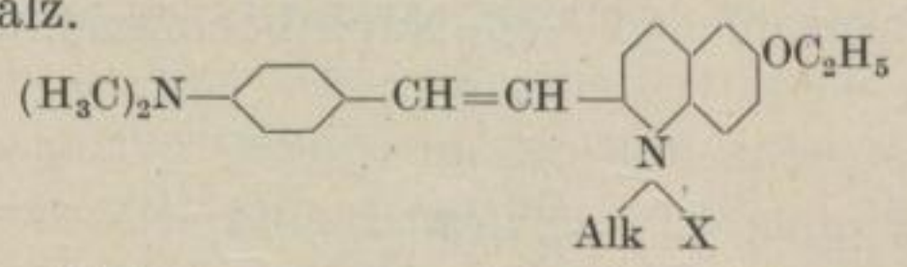
Besitzt weder eine merkliche sensibilisierende, noch desensibilisierende Wirkung.

7. Kombination aus para-Dimethylamidobenzaldehyd + α-Picoliniumsalz.



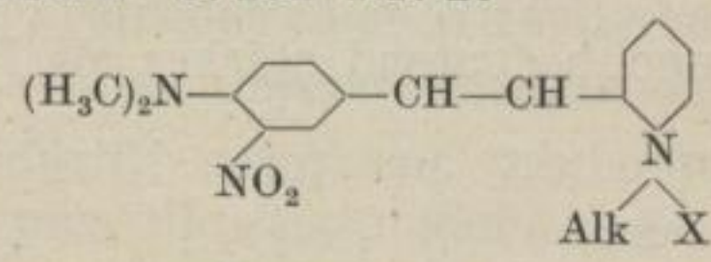
Sehr starker Sensibilisator für Grün; ist als „Pinaflavol" im Handel.

8. Kombination aus para-Dimethylamidobenzaldehyd + 6-Äthoxychinaldiniumsalz.



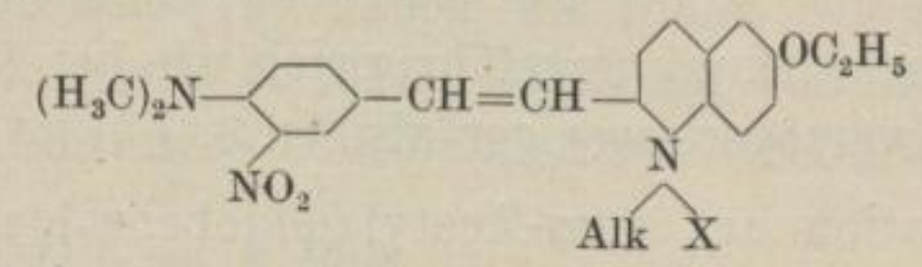
Kräftiger Rotsensibilisator, entspricht in der Wirkung ungefähr Orthochrom T.

9. Kombination aus meta-Nitro-para-Dimethylamidobenzaldehyd + α-Picoliniumsalz. S. 152 Nr. 19



Desensibilisiert kräftig, aber schwächer als Nr. 2. Ist außerdem gelb gefärbt.

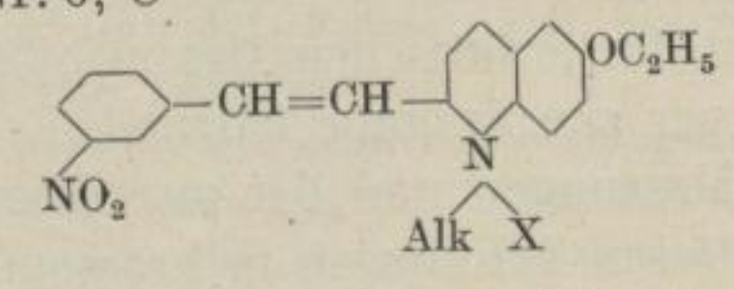
10. Kombination aus meta-Nitro-para-Dimethylamidobenzaldehyd + 6-Äthoxychinaldiniumsalz. S. 152 Nr. 17



Desensibilisiert gut.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

11. Kombination aus meta-Nitrobenzaldehyd + 6-Äthoxychinaldiniumsalz. S. 152 Nr. 6, 8



Desensibilisiert gut, ungefähr wie Nr. 2, ist aber leichter löslich und etwas stärker gelblich gefärbt. Ist als „Pinakryptolgelb" im Handel.

Bei Betrachtung dieser markantesten Beispiele aus der Reihe der Pinakryptole sieht man, daß bei Anwendung der aus den angeführten 11 Kombinationen ersichtlichen Zyklammoniumbasen die desensibilisierende Wirkung bei zunehmender Azidität des Aldehydrestes verstärkt, dagegen bei zunehmender Basizität abgeschwächt wird und allmählich in ihr Gegenteil, nämlich in eine sensibilisierende Wirkung verwandelt wird.

Wie Hamer[142]) festgestellt hat, werden allerdings bei Anwendung gewisser Cyklammoniumbasen, die in bestimmter Weise substituiert sind, z. B. bei Anwendung des 6-Amidochinaldins, auch in Kombinationen mit Aldehyden von ausgesprochen basischem Charakter (z. B. mit para-Amidobenzaldehyd und para-Dimethylamidobenzaldehyd) Desensibilisatoren erhalten.

Andere Beobachtungen über den Einfluß der Abwandlung des Grundtypus der Pinakryptolklasse, die von Schuloff und anderen gemacht worden sind, sind schon an anderer Stelle dieser Arbeit angeführt worden (siehe S. 151ff.), so daß wir von einer Wiederholung Abstand nehmen können.

Auch in anderen Gruppen wurden ähnliche Beziehungen beobachtet, wenn sie auch lange nicht so augenfällig sind wie in der Pinakryptolklasse. Soweit sie in der Literatur veröffentlicht wurden, ist bei Besprechung der einzelnen Desensibilisatorengruppen darauf hingewiesen worden. Erwähnen wollen wir noch, daß für die Chinonimidfarbstoffe Stenger und Stammreich als Regel aufstellen, daß ein solcher Farbstoff um so stärker als Desensibilisator wirke, je weniger Kernsubstituenten er besitze. Der hemmende Einfluß der Substituenten wachse in folgender Reihe: $N(Alkyl)_2$; NH_2; Alkyl; OH(O), also in der Richtung von Basizität zur Azidität. Ähnlich hemmend wie Seitenketten soll auch die Anwesenheit kondensierter Ringsysteme wirken. Gleichzeitig führen die Genannten selbst aber auch Abweichungen von ihrer Regel vom hemmenden Einfluß des Substi-

tuenten an[45]). Zu diesen Feststellungen sei aber bemerkt, daß sie das Resultat von Versuchen sind, welche nur die Messung des theoretischen, aber nicht des praktischen Desensibilisierungsvermögens der untersuchten Körper zur Aufgabe hatten. Es stehen daher die Resultate mancher Messungen und der aus ihnen abgeleiteten Bewertungen einzelner Desensibilisatoren in krassem Widerspruche zu den Ergebnissen der Praxis. Während die desensibilisierende Wirkung des Phenosafranins mit 16 bewertet wird, wird die der praktisch wertlosen Desensibilisatoren „Flavindulin" mit 1955 und „Nilblau BB" gar mit 18 000 bewertet, so daß letzteres die Safranine in bezug auf Desensibilisierungsvermögen um mehr als das 1000 fache übertreffen sollte[45]).

Resumierend kann jedenfalls gesagt werden, daß die Kenntnisse, die man bisher durch die Erfahrung über die Wechselwirkung von chemischer Struktur und photodynamischer Wirkung gewonnen hat, längst nicht ausreichen, um auch nur mit einiger Wahrscheinlichkeit die photodynamische Wirkung eines neuen Vertreters der besprochenen Desensibilisatorenklassen voraussagen zu können. In dieser Hinsicht hat sich an dem Standpunkte, den König und Schuloff in ihrem Artikel „Über Sensibilisatoren und Desensibilisatoren, Phot. Korr. 1922, Nr. 736—39, S. 43 ff." [31]) vertreten haben, nichts geändert, obwohl die Zahl der Beobachtungen auf diesem Gebiete in dem inzwischen verflossenen Zeitraum viel größer geworden ist.

Es möge daher die einschlägige Stelle im Wortlaute wiedergegeben werden:

„Soviel sei nur gesagt, daß wir in dieser neuen Körperklasse (nämlich in der Pinaflavol-, Pinakryptolgruppe) einen Zusammenhang zwischen der sensibilisierenden bzw. desensibilisierenden Wirkung und dem Vorhandensein bestimmter Radikale feststellen konnten, und daß es möglich ist, planmäßig, durch Einführung bestimmter Radikale auf Körper von sensibilisierender oder desensibilisierender Wirkung hinzuarbeiten. Von der Art der Substituenten ist die Stärke und der Charakter der photodynamischen Wirkung derart abhängig, daß z. B. ein sehr wirksamer Sensibilisator dieser Klasse durch Einführung eines bestimmten Substituenten in einen ebenso wirksamen Desensibilisator verwandelt werden kann. Immerhin sind die Gesetzmäßigkeiten, die wir feststellen konnten, noch nicht ausreichend, um mit völliger Sicherheit die photodynamische Wirkung eines neuen Körpers dieser Klasse voraussagen zu können. Die Verhältnisse liegen hier eben ähnlich, wie bei der Synthese von Farbstoffen oder von physiologisch wirksamen Substanzen, bei denen man sich auch nur mit einer mehr oder minder großen Wahrscheinlichkeit der Prognose begnügen muß. Man denke doch nur daran, in wie weitgehender, oft nicht vorauszusehender Weise die physiologische Wirkung eines Körpers durch scheinbar ganz geringfügige Änderungen in seinem chemischen Aufbau beeinflußt werden kann; wie z. B. der Süßstoff Dulcin (Paraphenetolkarbamid) durch Ersatz der Äthyl- durch

die Methylgruppe oder durch Einführung einer Karboxylgruppe ins Molekül seine Süßigkeit vollkommen einbüßt, daß durch Einführung einer Methylgruppe die Giftigkeit eines therapeutisch wertvollen Körpers, z. B. des Veronals, Phenazetins, Antipyrins, enorm erhöht werden kann, usw.

Gleichwohl halten wir auf Grund unseres Beobachtungsmaterials die Annahme für berechtigt, daß das Sensibilisierungs- bzw. Desensibilisierungsvermögen von Körpern nicht essentiell, sondern nur graduell verschiedene Eigenschaften sind, die Körpern bestimmter chemischer Klassen zukommen, d. h., daß die photodynamische Wirkung an bestimmte wirksame Atomgruppierungen gebunden ist und durch Einführung bestimmter Radikale je nach der einen oder anderen Richtung hin verschoben werden kann."

Die Annahme, daß zwischen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren sehr nahe chemische Beziehungen bestünden, kann wohl auch heute nicht nur aufrechterhalten werden, sondern wird durch die Beziehungen, die man auch zwischen anderen Sensibilisatoren- und Desensibilisatorenklassen gefunden hat, noch gestützt. Zweifelhaft ist es hingegen, ob die seinerzeit gemachte Annahme, daß das Sensibilisierungs-, bzw. Desensibilisierungsvermögen von Körpern nicht essentiell, sondern nur graduell verschiedene Eigenschaften sind, die Körpern bestimmter chemischer Klassen zukommen, d. h., daß die photodynamische Wirkung an bestimmte wirksame Atomgruppierungen gebunden ist und sich durch Einführung bestimmter Radikale je nach der einen oder anderen Richtung hin verschieben läßt, in vollem Umfange aufrechterhalten werden kann.

Wenn auch im Hinblicke auf die so nahe chemische Verwandtschaft und auf die in vielen Beziehungen gleichartige Wirkung von Sensibilisatoren und Desensibilisatoren die Annahme eines nur graduellen Unterschiedes, also einer Wesensgleichheit, nicht unbegründet erscheint, so muß man jedenfalls, und zwar gerade bei Berücksichtigung der Deutungen des Desensibilisierungsvorganges durch die Oxydationstheorie von Lüppo-Cramer und der Hydrierungstheorie von Kögel, auch nicht die Möglichkeit eines essentiellen Unterschiedes der beiden einander in ihrer Wirkung entgegengesetzten Körperklassen von der Hand weisen.

Dafür spricht auch die Tatsache, daß selbst farblose Körper, bei denen eine optische Desensibilisierung als Gegenstück zur optischen Sensibilisierung kaum angenommen werden kann, eine starke empfindlichkeitsverringernde Wirkung ohne Schädigung des latenten Bildes auszuüben imstande sind. Es könnte daher die desensibilisierende Wirkung eine akzessorische Eigenschaft von photodynamisch wirksamen Substanzen sein, die mit der Sensibilisierungswirkung in keinem notwendigen Zusammenhange stünde, sondern sich nur in

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

vielen Fällen mit ihr vereinigt vorfände. Es könnte also zwischen sensibilisierender Wirkung und Empfindlichkeitsveränderung ein ähnlicher Zusammenhang bestehen wie zwischen Farbigkeit eines Körpers und seiner Affinität zu bestimmten Fasern, zwei Eigenschaften, welche bei den Farbstoffen sich vereinigt vorfinden müssen, jedoch bei gefärbten Körpern ohne Affinität zu irgendeiner Faser, oder bei farblosen Körpern, die Affinität besitzen, jede für sich allein zu finden sind. Es würde dann nur von der Art und Stärke der Beeinflussung der Empfindlichkeit abhängen, ob ein Individuum aus einer photodynamisch wirksamen Gruppe als Sensibilisator oder als Desensibilisator anzusprechen wäre. Ein ausgezeichneter Beleg für diese Hypothese ist neben vielen anderen das Schicksal des Safranins, das, wie schon früher erwähnt, vor längerer Zeit als Sensibilisator für Grün angesehen wurde, während es heute geradezu der typische Repräsentant der desensibilisierenden Farbstoffe ist. So zeigt das Beispiel des Safranins in drastischer Weise, daß bloß durch genügende Verlängerung der Belichtungsdauer ein ausgesprochener, kräftiger Desensibilisator infolge Verschiebung der relativen spektralen Farbenempfindlichkeit die Funktionen eines Sensibilisators ausüben kann.

Analoge Verhältnisse bestehen ja auch unter den pharmakodynamisch wirksamen Substanzen, bei denen es von dem Verhältnis zwischen toxischer und kurativer Wirkung abhängt, ob sie als Heilmittel oder Gifte anzusprechen sind.

Im übrigen liegt es auf der Hand, daß derartige Hypothesen und Spekulationen für die Zwecke des neuschaffenden Chemikers ziemlich unfruchtbar sind, und daß nur der eingangs dieses Kapitels skizzierte Weg ihm nützliche Richtlinien für sein Arbeiten geben wird. Auch so ist die Aufgabe, die ihm gestellt ist, eine recht schwierige und zeitraubende. Im allgemeinen wird er nur durch Herstellung möglichst zahlreicher Abkömmlinge eines bestimmten Grundtypus zu einem Fortschritte gelangen, muß sich aber darüber im Klaren sein, daß alle Mühe und Arbeit leicht vergeblich sein kann.

Die Schwierigkeit der Aufgabe wird um so deutlicher, wenn man bedenkt, daß es ja nicht allein die Desensibilisierungswirkung eines Körpers ist, welche seine praktische Bedeutung bestimmt, sondern sein Gesamtverhalten, z. B.: Anfärbevermögen des Halogensilbers, Anfärben der Gelatine, Verteilungskoeffizient zwischen Gelatine und Halogensilber, Verhalten gegenüber der Entwicklerlösung, Klarhalten der Platte usw. usw. Dieses Gesamtverhalten des chemischen Indi-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

viduums ist aber wiederum nicht die Funktion einer einzelnen chemischen Gruppe, sondern ist durch seine Gesamtstruktur bedingt.

Daß trotz allen diesen Schwierigkeiten die hier skizzierte Arbeitsmethode nicht unfruchtbar ist, zeigen am besten wohl die bisher nach ihr erhaltenen Resultate.

Literatur.

1. A. W. Hofmann und A. Geyger, B. 5, 526 (1872).
2. R. Nietzki, B. 16, 464 (1883); R. Bindschedler, B. 16, 870 (1883).
3. R. Nietzki, B. 19, 3017 (1886).
4. F. Kehrmann und W. Schaposchnikoff, B. 29, 2316 (1896); B. 30, 1565, 2620 (1897).
5. E. Noelting, Nekrolog auf O. N. Witt, B. 49, 1806 (1916).
6. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1908, 399.
7. H. Weil, K. Dürrschnabel und P. Landauer, B. 44, 3172 (1911).
8. R. F. Weinland und K. Binder, B. 45, 1113 (1912).
9. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 57, 311 (1920).
10. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1920, 378.
11. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1920, 505.
12. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1920, 664.
13. Lüppo-Cramer, Der Phot. 1920, 377.
14. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 58, 40 (1921).
15. Herzka, Phot. Korr. 58, 134 (1921).
16. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 58, 136 (1921).
17. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 58, 257 (1921).
18. Wurm-Reithmayer, Phot. R. 58, 257, 273 (1921).
19. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1921, 912, 1022.
20. Lüppo-Cramer, Die Phot. 1921, Nr. 3, 8, 9.
21. O. Mente, Camera-Almanach 1921, 99.
22. A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Bl. Soc. Fr. Phot. 1921, 144.
23. Lüppo-Cramer, Naturwissenschaften 9, 725 (1921).
24. A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Bl. Soc. Fr. Phot. 1921, 216.
25. A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Brit. J. Phot. 68, Suppl. 29 (1921).
26. R. E. Crowther, Brit. J. Phot. 68, 3 (1921).
27. A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Brit. J. Phot. 68, 351, 370 (1921).
28. O. F. Bloch und F. F. Renwick, Brit. J. Phot. 68, 627 (1921).
29. Lüppo-Cramer, Negativ-Entwicklung bei hellem Lichte, Leipzig 1922. (Diesem Zitate ist immer die Seitenzahl beigefügt.)
30. Lüppo-Cramer, Z. f. angew. Ch. 35, 69 (1922).
31. E. König und R. Schuloff, Phot. Korr. 59, 43 (1922).
32. Bäckström, Phot. R. 59, 181 (1922).
33. Lüppo-Cramer, Phot. R. 59, 202 (1922).
34. A. Steigmann, Phot. Ind. 1922, 71.
35. Bossel, Phot. Ind. 1922, 72, 141.
36. M. Wolff, Z. f. wiss. Mikroskopie 38, 145; C. 1922, II, 232.
37. W. H. Mills und J. L. Br. Smith, Soc. 121, 2724 (1922).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

38. R. E. Crowther, Brit. J. Phot. 69, 351 (1922).
39. H. G. Cleveland, Brit. J. Phot. 69, 753 (1922).
40. E. Muller, Brit. J. Phot. 69, Suppl. 44 (1922).
41. D. R. P. 396 402 v. 1922, ausg. 1924, Farbw. vorm. M., L. und Br., Höchst, Erfinder R. Schuloff; E. König, Die Umschau 1922, 278.
42. J. L. Br. Smith, Soc. 123, 2288 (1923).
43. E. Muller, Bl. Soc. Fr. Phot. 1923, 104.
44. Rossi, Riv. fot. Ital. 8, 109 (1923).
45. E. Stenger und H. Stammreich, Z. f. wiss. Phot. 23, 11 (1924).
46. A. Hübl, Phot. R. 61, 143 (1924).
47. Pathé-Cinéma, Phot. Ind. 1924, 1085.
48. A. Odencrants, Das Atelier 1924, 31.
49. Pathé-Cinéma, Bl. Soc. Fr. Phot. 1924, 239.
50. Fr. M. Hamer, Soc. 125, 1348 (1924).
51. A. Hübl, Bl. Soc. Fr. Phot. 11, 172 (1925).
52. D. R. P. 436 161 v. 1924, ausg. 1926, I.-G. Farben, Erfinder B. Homolka.
53. Fr. E. Ross, Brit. J. Phot. 72, 5, 19 (1925).
54. F. Kehrmann und J. Messinger, B. 26, 2372 (1893); F. Kehrmann und O. Kramer, B. 32, 2608 (1899); 33, 3074 (1900); F. Kehrmann und J. Riera y Punti, B. 44, 2618, 2622 (1911); F. Kehrmann und A. Masslenikoff, B. 44, 2628; F. Kehrmann u. P. Prunier, Helv. 7, 988; E. Hoehn, Helv. 8, 277 (1925).
55. A. Hübl, Phot. R. 62, 238 (1925).
56. H. Stammreich und H. Thüring, Z. wiss. Phot. 23, 363 (1925).
57. A. Hübl, Phot. R. 62, 71 (1925).
58. A. Hübl, Phot. R. 62, 114 (1925).
59. A. Hübl, Phot. R. 62, 198 (1925).
60. A. Hübl, Phot. R. 62, 461 (1925).
61. A. Hübl, Phot. Ind. 1925, 14.
62. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1925, 56.
63. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1925, 187.
64. B. Homolka, Phot. Ind. 1925, 347.
65. A. Hübl, Phot. Ind. 1925, 432, 434.
66. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1925, 458.
67. A. Steigmann, Phot. Ind. 1925, 490.
68. L. Gorini und A. Dansi, Phot. Ind. 1925, 788.
69. A. Hübl, Phot. Ind. 1925, 837.
70. G. Kögel und A. Steigmann, Phot. Ind. 1925, 1065.
71. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1925, 1356.
72. G. Kögel und A. Steigmann, Phot. Ind. 1925, 1387.
73. J. Eggert und J. Reitstötter, Koll. Z. 1925, Festschr. 298.
74. R. Mauge, Bl. Soc. Fr. Phot. 1925, 127.
75. Pathé-Cinéma, Brit. J. Phot. 72, 107 (1925).
77. Pathé-Cinéma, Brit. J. Phot. 72, 410 (1925).
78. A. und L. Lumière und A. Seyewetz, Brit. J. Phot. 72, 446 (1925).
79. Fr. E. Ross, J. Frankl. Inst. 199, 413, C. 1925 II, 704.
80. Fr. Pat. 600 801 v. 1925, K. Binder.
81. A. Steigmann, Chem. Ztg. 50, 672 (1926).
82. A. Hübl, Z. wiss. Phot. 24, 133 (1926).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

83. Lüppo-Cramer, Z. wiss. Phot. 24, 408 (1926).
84. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1926, 79.
85. H. Stammreich, Phot. Ind. 1926, 137.
86. G. Kögel und A. Steigmann, Phot. Ind. 1926, 355.
87. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1926, 629.
88. A. P. Richard, Bl. Soc. Fr. Phot. 1926, 331.
89. J. I. Crabtree und M. L. Dundon, Brit. J. Phot. 73, 404 (1926).
90. J. I. Crabtree und M. L. Dundon, Brit. J. Phot. 73, 418 (1926).
91. J. I. Crabtree und M. L. Dundon, Brit. J. Phot. 73, 434 (1926).
92. R. J. Garnotel, Brit. J. Phot. 73, 731 (1926).
93. D. R. P. 430986 v. 1925; 433259 v. 1926, K. Binder.
94. H. Wieland und G. Scheuing, B. 54, 2527 (1921).
95. E. Pat. 280525 v. 1926, I.-G.-Farben.
96. Lüppo-Cramer, Z. f. angew. Ch. 40, 1225 (1927).
97. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 63, 193 (1927).
98. K. Binder, Phot. Korr. 63, 111 (1927).
99. Kühn, Phot. R. 64, 161 (1927)
100. G. Kögel, Phot. Korr. 63, 193 (1927).
101. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 63, 242 (1927).
102. Dr. E. König, Die Praxis der Farbenphotographie, 5. Aufl., neu bearbeitet und erweitert von Dr. Kurt Jacobsohn, S. 87ff.
103. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 63, 362 (1927).
104. A. Steigmann, Phot. Ind. 1927, 1000.
105. A. Steigmann, Phot. Ind. 1927, 1024.
106. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, 1099.
107. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, 1205.
108. A. Steigmann, Phot. Ind. 1927, 1287.
109. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, 1353.
110. A. Steigmann, Koll. Z. 43, 400.
111. „Recorder", Brit. J. Phot. 74, 32 (1927).
112. W. Clark, Brit. J. Phot. 74, 227, 243 (1927).
113. E. R. Bullock, Brit. J. Phot. 74, 590 (1927).
114. F. Weigert und F. Luer, Naturw. 1927, 788.
115. R. Schuloff, R. Pollak und E. Riesz, B. 61, 2538 (1928).
116. K. Fuchs und E. Grauaug, B. 61, 57 (1928).
117. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 64, 169 (1928).
118. A. Kaufmann und L. G. Vallette, B. 45, 1736 (1912); 46, 49 (1913); A. Kaufmann, D. R. P. 243078 v. 1911, ausg. 1912.
119. O. Papesch, Phot. Korr. 64, 236 (1928).
120. A. Steigmann, Phot. Ind. 1928, 375.
121. H. Kühn, Phot. R. 1928, 312.
122. A. Steigmann, Phot. Ind. 1928, 198.
123. M. Mudrovčić, Phot. Ind. 1928, 782.
124. A. Steigmann, Phot. Ind. 1928, 1163.
125. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1928, 1189.
126. Fr. M. Hamer, Proc. seventh Intern. Congress of Phot., July 1928, 92.
127. W. B. Shaw, Brit. J. Phot. 75, 147 (1928).
128. S. E. Sheppard, Brit. J. Phot. 75, 207 (1928).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

129. I.-G. Farben, Brit. J. Phot. 75, 233 (1928).
130. E. P. Wightman und S. E. Sheppard, Phot. J. 68, 201 (1928).
131. D. R. P. 468 093 v. 1925, ausg. 1928, Zus. zu D. R. P. 396 402, I.-G. Farben.
132. D. R. P. 472 095 v. 1928, ausg. 1929, I.-G. Farben, Erfinder Br. Wendt.
133. Österr. Pat. 110 886 v. 1928, I.-G. Farben.
134. E. P. 262 816 v. 1927, I.-G. Farben.
135. A. Steigmann, Phot. Ind. 1929, 640.
136. A. Steigmann, Phot. Ind. 1929, 714.
137. W. König, B. 56, 1543 (1923); B. 57, 891 (1924); E. Rosenhauer, Z. ang. Ch., 37, 152 (1924); J. pr. 107 (1924) 232.
138. Fr. M. Hamer, Soc. 1929, 2598.
139. S. E. Sheppard, Phot. J. 69, 37 (1929).
140. S. E. Sheppard, Phot. J. 69, 206 (1929).
141. Fr. M. Hamer, Phot. J. 69, 409 (1929).
142. Fr. M. Hamer, Phot. J. 69, 479 (1929).
143. Fr. M. Hamer, Reports of the Progress of Applied Chem. 14, 682.
145. U. S. P. 1 713 613 v. 1929, H. Meyer.
146. Lüppo-Cramer, Das Atelier, 1930, H. 1, S. 3.
147. Fr. M. Hamer, Soc. 1930, 995.
148. Fr. M. Hamer, Phot. J. 70, 232 (1930).
149. Deutsche Patentanmeldung (I.-G.) I. 31435, Kl. 57b, 13 vom 15. 6. 27, ausgel. 8. 3. 28.*)
150. Deutsche Patentanmeldung Sch. 79634 VI/57b vom 24. 7. 1926; ausg. am 28. 4. 27.
151. D. R. P. 472166 Kl. 57b, Gr. 13 (als Erfinder angegeben Dr. Benno Homolka) (I 31435 VI/57b)**), Pat.-Eigent. I.-G. Farbenindustrie A.-G., ausgeg. am 30. 8. 1930, pat. im D. R. vom 16. 6. 1927, beansprucht die Verwendung von 2-3-Diaminophenylphenazoniumsalzen einschließlich ihrer Substitutionsprodukte zum Desensibilisieren von Bromsilberemulsionen bzw. -platten.
152. D. R. P. 472096, Kl. 57b, Gr. 13 (I.-G. Farbenindustrie A.-G.) (Sch. 79634 VI/57b)***), (s. Lit.-Verz. Nr. 150), ausgeg. am 1. 3. 1929, pat. im D. R. vom 25. 7. 1926, beansprucht die Verwendung von 1-3, 2-4 oder 2-6-Diaminophenylphenazoniumsalzen bzw. deren Substitutionsprodukten zum Desensibilisieren von photographischen Schichten.
153. F. P. 650786 vom 12. 3. 1928; deutsche Priorität vom 15. 6. 1927. Eigentümerin I.-G. Farben.
154. E. P. 292140 (1928), Eigentümerin I.-G. Farben (s. C. Bl. 1928, II/2064).
155. ****) I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 2-3-Diaminophenylphenazoniumnitrat in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139087 vom 30. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, 1644.)
156. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 2-6-Diaminophenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwir-

*) Dieselbe Priorität beansprucht das Am. Pat. 1760756 v. 20. 12. 1927 der I.-G. Farbenindustrie-A.-G., übertr. v. B. Homolka u. R. Rosenthal.
**) Siehe Nr. 149.
***) Siehe Nr. 150.
****) Die Literaturstellen 155—166 sind dem Centralblatte 1930, II, entnommen.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

kung gebracht. (Schweiz. P. 139088 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1027. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

157. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-6-chlorphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139089 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

158. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-7-chlorphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139090 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

159. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-o-methylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139091 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

160. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-p-methylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139092 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

161. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-o-oxymethylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139093 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

162. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-p-oxymethylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139094 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

163. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-o-oxyäthylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139095 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. uz Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

164. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-p-oxyäthylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139096 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

165. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a. M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-6-oxymethylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139097 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

166. I.-G. Farbenindustrie Akt.-Ges., Frankfurt a M., Desensibilisieren von photographischen Halogensilberschichten. — Auf das zu entwickelnde Material wird 1-3-Diamino-6-oxyäthylphenylphenazoniumchlorid in wässeriger Lösung zur Einwirkung gebracht. (Schweiz. P. 139098 vom 20. 4. 1928, ausg. 2. 6. 1930. D. Prior. 15. 6. 1927. Zus. zu Schweiz. P. 135764; C. 1928, II, 1644.)
167. Lüppo-Cramer, Z. wiss. Phot. 28, 73 (1930).
168. M. Mudrovčić, Phot. Ind. 28, 953 (1930).
169. O. Bloch u. Fr. M. Hamer, Pot. J. 70, 347 (1930).
170. Fr. M. Hamer, Phot. J. 70, 436 (1930).
171. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1930, 239.
172. E. Wagner, Phot. Ind. 1931, 29/52 (C. Bl. 1931, I, 1868).
173. G. Daur, Diss., Frankfurt a. M. 1909.
174. E. König und Lüppo-Cramer, Phot. R. 58, 37 (1921).

Nachtrag zum ersten Kapitel, Abschnitt V.

(Während des Druckes.)

Schließlich wollen wir noch die folgenden Arbeiten aus allerletzter Zeit anführen, die neue, interessante Synthesen im Gebiete der Indo- und Thiozyanine (s. Erstes Kapitel, Abschnitt V., S. 67) bringen:

R. Kuhn, A. Winterstein und G. Balser, B. 63, 3176 (1930).
N. J. Fisher und Fr. M. Hamer, Soc. 1930, 2502.
W. König, W. Kleist und J. Götze, B. 64, 1664 (1931).

Die Arbeiten haben zum Teil zu neuen Körpern geführt, von denen wir nur das Indoleningelb von Kuhn und Mitarbeitern als Vertreter einer neuen Farbstoffgruppe erwähnen wollen, die wir vielleicht entsprechend den eigentlichen Thiozyaninen als „eigentliche Indozyanine“ bezeichnen können.

Eine Reihe von Patenten der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel beinhaltet die Darstellung von Farbstoffen der Indokarbozyaninreihe:

Schw. P. 130700
Schw. P. 136380
E. P. 312174 v. 19. 5. 1928
E. P. 321155 v. 27. 6. 1928
E. P. 334706 v. 29. 11. 1928
Fr. P. 669272; 675316; 678681; 710196.

Bemerkenswert sind diese Patente darum, weil nach einem von ihnen beschriebenen Darstellungsverfahren durch Kondensation der Methylenbase mit Formaldehyd ein Zwischenprodukt entsteht, das durch saure Oxydation in das Astraphloxin (s. S. 79) übergeht. Dadurch ist der Beweis erbracht, daß man über die Methylenbasen glatt zu Zwischenprodukten, bzw. Vertretern der Pinazyanolreihe gelangen kann. Über die Methylenbase gehen auch die von R. Kuhn stammenden Patente: E. P. 328357; Schw. P. 136391; 137958; 137959; 137960.

Es möge noch das E. P. 354898 v. 31. 5. 1930 der Imperial Chemical Industries Ltd., London, erwähnt werden; ferner das E. P. 351555 v. 28. 3. 1930 v. d. Ilford Ltd. und Fr. M. Hamer, das interessante sensibilisierende Polymethinfarbstoffe (Kondensationsprodukte aus Glutakonaldehyd und heterozyklischen α-Methyl-Basen) unter Patentschutz stellt.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ZWEITER ABSCHNITT.

DIE HERSTELLUNG VON FARBENEMPFINDLICHEN SCHICHTEN

Von

Dr. W. Dieterle, Dessau.

Übersicht.

Seite

1. Der Begriff des Sensibilisators . . . . . 192—193
2. Allgemeines über den Charakter der Sensibilisierungsfarbstoffe . . . . 194—197
3. Allgemeines über die Art der Sensibilisierung 198
4. Anwendung der Sensibilisatoren . . . . . 199—203
   - A. Rohemulsionen 199
   - B. Sensibilisierung durch Baden der fertigen Schichten 199
   - C. Sensibilisierung in der Emulsion . . . . . 202—203
5. Beeinflussung der Eigenempfindlichkeit durch die Sensibilisierung . . 204—206
6. Einteilung der Sensibilisatoren . . . . . 207—222
   - A. Chemische Einteilung . . . . . 207—208
   - B. Spektrale Einteilung . . . . . 208—220
   - C. Farbstoffkombinationen . . . . . 220—222
7. Die Verarbeitung sensibilisierter Schichten . . . . . 223—225
8. Die Übersensibilisierung . . . . . 226—234
   - A. Der Begriff der Übersensibilisierung . . . . . 226—227
   - B. Allgemeines über die Übersensibilisierung . . . . . 227—228
   - C. Vorschriften . . . . . 229—232
   - D. Haltbarkeit und Verarbeitung übersensibilisierter Schichten 233
   - E. Leistungen der Übersensibilisierung . . . . . 233—234

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Erstes Kapitel.

Der Begriff des Sensibilisators.

Der Begriff Sensibilisator wird in der photochemischen Literatur in doppeltem Sinn verwendet. Unter optischen Sensibilisatoren versteht man Substanzen, deren Lichtabsorptionsgebiet von demjenigen des ursprünglichen Systems abweicht und die ihm daher Lichtempfindlichkeit für neue Spektralbezirke verleihen. Chemische Sensibilisatoren beteiligen sich dagegen nicht bzw. nicht wesentlich an der Lichtabsorption, sondern lediglich an dem der primären photochemischen Reaktion folgenden Sekundärprozeß, indem sie mit den ersten Reaktionsprodukten als Akzeptoren reagieren; sie verhindern auf diese Weise die „Regression", d. h. die dem Primärprozeß rückläufige Reaktion und steigern so die photochemische Ausbeute[1]).

Die optische Sensibilisierung des photographischen Prozesses, zunächst für grünes Licht, wurde von H. W. Vogel (1873) aufgefunden.[2]) Er zeigte, daß die „Sensibilisierung" durch gewisse Farbstoffe verursacht wird, die man der photographischen Emulsion zusetzt. Der Entdecker erklärt in seiner ersten über diesen Gegenstand geschriebenen Abhandlung[3]): „Das Prinzip, mit dessen Hilfe wir endlich das älteste Übel der Photographie, die falsche Wiedergabe der Farben, überwinden können, ist gefunden und dadurch ein hoffnungsreicher Blick in die Zukunft unserer Kunst eröffnet."

Als typischer chemischer Sensibilisator (oder exakter als „Halogenakzeptor" bezeichnet) ist seit langem das Silberion bekannt. Es vermag (angewendet als Silbernitrat, Silberoxydammoniak, Chlorsilberammoniak) das freie Halogen (Brom), welches bei der Belichtung in äquivalenter Menge wie Silber[4]) entsteht, zu binden bzw. dessen Bindung durch die Gelatine der Emulsion zu erleichtern.

---

1) Substanzen, welche am Halogensilberkorn Schwefelsilberkeime entstehen lassen, werden zwar auch als „chemische Sensibilisatoren" bezeichnet, gehören jedoch in das Gebiet der Emulsionsherstellung und sind in diesem Handbuch Band II, 1. Teil, abgehandelt.

2) Über die Geschichte der Entdeckung der Sensibilisatoren und ihrer Anwendung in der Photographie siehe Eder, „Geschichte der Photographie", 1931, Bd. I, 1 dieses Handbuches; ferner Abschnitt 1, Kapitel 1 dieses Bandes.

3) H. W. Vogel, Über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers gegen die sog. chemisch unwirksamen Farben. Phot. Mitteilungen 1873, S. 237, Ber. 8, S. 95, 1635 (1875). Vgl. H. W. Vogel, Ber. d. D. Chem. Ges. 7, S. 978 (1874).

4) J. Eggert und W. Noddack, Zeitschr. f. Physik 1929 (Bd. 58), S. 861. — Dieselben, „On secondary Processes in the Action of Light on Silver Halides"

Dementsprechend ist Halogensilber, welches als „Silberkörper" vorliegt, d. h. überschüssiges Silberion adsorbiert enthält, „empfindlicher" als ein „Halogenkörper", welcher überschüssiges Bromion oder Chlorion enthält. Auch gegen Licht größerer Wellenlänge zeigt der Silberkörper eine etwas höhere Empfindlichkeit als der entsprechende Halogenkörper[1]); der Effekt ist jedoch zu gering, als daß für praktische Zwecke von echter optischer Sensibilisierung gesprochen werden könnte.

Die Lichtabsorption des Bromsilberhydrosols wird durch adsorbierte Silberionen gegenüber dem „Bromkörper" nach dem langwelligen Gebiet verschoben[2]). Im gleichen Sinne wirksam, aber mit geringerer Intensität, ist Thallium-(1)-Ion.

In der gleichen Richtung wie Silberion wirksam ist das Hydroxylion. Alle Alkalien erhöhen die Allgemeinempfindlichkeit der Halogensilberemulsion in gewissem Maße. Die Empfindlichkeitssteigerung durch Ammoniak ist seit langem bekannt.

Schließlich können auch Reduktionsmittel als Akzeptoren dienen. Aus der Unzahl der untersuchten Substanzen seien nur aufgezählt: Natriumnitrit, Natriumarsenit, Pyrogallol und andere Entwicklersubstanzen, Kaliumantimonyltartrat, Kaliumferrozyanid, Morphin. Sie haben für die Praxis keine Bedeutung[3]).

Für sich allein besitzen die chemischen Sensibilisatoren (Halogenakzeptoren) nur geringen Wert. In Verbindung mit den optischen Sensibilisatoren jedoch vermögen sie die Wirkung der letzteren ganz erheblich zu steigern. Wie weit die Anwendung der Halogenakzeptoren in der Praxis Bedeutung gewonnen hat, wird im Kapitel „Die Übersensibilisierung" besprochen werden.

(Proceedings of the Seventh International Congress of Photography, S. 34. Cambridge, W. Heffer and Sons, Ltd.). — Nach Versuchen von W. Dieterle.

1) C. Schultz-Sellack, Berichtigung zur Arbeit von H. W. Vogel über die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers für die sog. chemisch unwirksamen Farben, Ber. 1874, 1, S. 386 (ältester Hinweis); K. Fajans und W. Steiner, Bemerkungen zur spektralen Sensibilisierung des Silberbromids und Silberchlorids durch adsorbierte Ionen, Zeitschr. f. phys. Chemie 1927, Bd. 125, S. 307 (dort umfangreiche Literaturangaben).

2) K. Fajans mit H. Fromherz und anderen Mitarbeitern, Zeitschr. für phys. Chemie, Abt. B 1, S. 324—345 (1928); B 1, S. 346—361 (1928); Zeitschr. für Elektrochemie 33, S. 548—554 (1927); Zeitschr. für phys. Chemie 105, S. 273—328 (1923); Abt. B 1, S. 301—323 (1928) (Apparatives); W. Frankenburger, Zeitschr. für phys. Chemie 105, 273—328 (1923), siehe auch: Eder, Jahrbuch für Photographie 1921 bis 1927, S. 610ff. „Rotsensibilisierung durch Alkalien".

3) Bezüglich der Einzelheiten muß auf die anderen Bände dieses Handbuches, insbesondere Bd. II, 1, verwiesen werden. — Vgl. Lüppo-Cramer, „Zur photographischen Wirkung der Nitrite", Phot. Korr. 67, S. 29 (1931).

Zweites Kapitel.

Allgemeines über den Charakter der Sensibilisierungs-Farbstoffe.

Die optischen Sensibilisatoren sind sämtlich gefärbte Substanzen, da sie ja in dem Spektralgebiet oberhalb 4800 A.E. ein Absorptionsgebiet zur Aufnahme der vom Halogensilber nicht wesentlich aufgenommenen Energie besitzen müssen. Und zwar gibt es unter diesen Stoffen solche, die nur für einen kleinen Bereich des Spektrums sensibilisieren, und solche, welche ein größeres Gebiet umfassen.

Die Sensibilisierungsfarbstoffe werden der Emulsion entweder vor dem Vergießen („Gießzusatz") oder durch Baden der fertigen Platte oder des Films in einer verdünnten Lösung des Farbstoffes („Badeplatte") einverleibt. In jedem Falle wird der Farbstoff an der Oberfläche des Halogensilberkristalles adsorbiert, wobei er eine Änderung seines Absorptionsgebietes erleidet.

Das Sensibilisierungsmaximum eines Sensibilisators ist gegen das Absorptionsmaximum immer um einen gewissen Betrag nach Rot verschoben[1]). Das anschaulichste Beispiel für dieses Phänomen gibt das Erythrosin: Der Farbstoff selbst ist gelbrot, das „angefärbte"

1) Mit Hilfe der im folgenden beschriebenen Reaktion läßt sich die Absorption des mit basischen Sensibilisatoren „angefärbten" Halogensilbers bestimmen und läßt sich zeigen, daß sie mit dem Sensibilisierungsmaximum des betreffenden Farbstoffes zusammenfällt.

Man verdünnt die alkoholische Lösung des Farbstoffs, z. B. Pinacyanol, mit Wasser, setzt einige Tropfen einer Silbercyanid-Cyankaliumlösung zu und säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure vorsichtig an. Sogleich schlägt die ursprünglich rotviolette Farbe der Pinacyanollösung nach Blau um; im Spektroskop erkennt man ein Absorptionsmaximum bei ca. 6400 A.E. und ein schwächeres bei 5900 A.E. Dies sind die Wellenlängen der Sensibilisierungsmaxima des Pinacyanols. Um die mit dem Reagens versetzte Farbstofflösung für Absorptionsmessung haltbar zu machen, setzt man eine Spur einer Gelatinelösung zu. Wenn dies nicht erfolgt, flockt sie nach einiger Zeit aus. Die Reaktion ist an einer großen Zahl von Cyaninfarbstoffen mit dem gleichen Ergebnis ausgeführt worden.

Nach der Bildungsweise hat man sich in der Lösung einen Komplex zwischen Farbstoffkation, AgCN und HCN vorzustellen. Dieser Komplex wird im wesentlichen der Adsorptionsverbindung von Farbstoffhalogenid am Bromsilber analog gebaut sein. — Unveröffentlichte Untersuchungen aus dem Wissenschaftlichen Zentrallaboratorium der I.-G. Farbenindustrie (Agfa) von R. Walter.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Halogensilber rotviolett. Ebenfalls besitzt das Silbererythrosinat rotviolette Farbe (Tafel 3). Vgl. auch Lüppo-Cramer, Über blaues Erythrosinsilber, Kolloid-Zeitschr. Bd. II (1908) Heft 11, S. 325.

Den Nachweis des Zusammenhanges der Absorption des gefärbten zentrifugierten Bromsilbers mit dem spektralen Sensibilisierungsmaximum führte Eder 1884 (Sitz.-Ber. d. Akad. d. Wiss. in Wien; auch abgedruckt in Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, 1904).

Nachdem das Prinzip der optischen Sensibilisierung entdeckt war, wurde unter den im Handel befindlichen Teerfarbstoffen im Laufe der Zeit eine große Zahl von Sensibilisatoren aufgefunden. Diese wurden fast alle verlassen, als es der systematischen Forschung gelungen war, weit wirksamere Sensibilisatoren aufzubauen. Es ist für die Theorie der Sensibilisatoren bemerkenswert, daß alle neueren hochwertigen Sensibilisatoren eine Eigenschaft gemeinsam haben: die Lichtunechtheit[1]). Durch diese Eigenschaft ist auch die Tatsache erklärt, daß die wirksamsten Sensibilisatoren sich in Klassen finden, die für färbereitechnische Zwecke ungeeignet sind.

Der chemischen Natur nach sind die optischen Sensibilisatoren teils saure, teils basische Farbstoffe. Bei den sauren Farbstoffen ist ein ungefärbtes Kation (z. B. Natrium) mit einer Farbsäure, bei den basischen ein ungefärbtes Anion (Chlor, Brom, Jod, Nitrat) mit der Farbbase zu einem gefärbten Salz verbunden. Die gebräuchlichen Sensibilisatoren sind in wäßriger Lösung mehr oder weniger ionisiert.

Die Sensibilisierungsfarbstoffe sind in festem Zustand jahrelang beständig, wenn sie vor Licht geschützt aufbewahrt werden. Auch die alkoholischen Lösungen sind im allgemeinen sehr lange haltbar; doch gibt es Farbstoffe (z. B. Infrarot-Sensibilisatoren), deren alkoholische Lösung nur einige Wochen praktisch unverändert bleibt. Die verdünnten wäßrigen Lösungen sind viel weniger beständig als die alkoholischen.

Praktisch lichtunempfindlich sind die „säureempfindlichen" Farbstoffe in wäßriger Lösung, wenn diese durch Zusatz einer hinreichenden Menge von Mineralsäure entfärbt ist[2]).

1) Die Ausbleichung der Sensibilisierungsfarbstoffe im Licht ist nicht Gegenstand des vorliegenden Abschnitts und muß in der chemischen Literatur aufgesucht werden.

2) Dies kann durch folgenden Reagenzglasversuch demonstriert werden: die wäßrige Lösung eines Isocyanins (z. B. Pinachrom) von der Konzentration 1 : 100000 wird zu gleichen Teilen in 2 Glasflaschen gefüllt. Der einen Flasche werden (um Spuren von Säure abzustumpfen) einige Milligramm Kalziumkarbonat zugesetzt, der anderen soviel verdünnte Salzsäure, bis die Lösung wasserhell geworden ist.

Die Frage, welchen chemischen Charakter ein Farbstoff besitzen muß, um ein Sensibilisator zu sein, kann noch nicht erschöpfend beantwortet werden. Der Forscher auf diesem Gebiete ist immer noch in der Hauptsache auf den Versuch angewiesen. Als sicher kann angenommen werden, daß es sich bei dem Sensibilisierungsvorgang nicht lediglich um einen Adsorptionsvorgang handelt, denn das Experiment tut dar, daß die „Anfärbung" des Halogensilbers eine außerordentlich feste ist. Es gelingt selbst durch tagelanges Waschen der Schicht nicht, die Sensibilisierung wieder völlig aufzuheben, was dafür spricht, daß sich an der Oberfläche des Bromsilberkornes eine Verbindung: (Silberbromid) — (Silberfarbstoffsalz) oder (Silberbromid) — (Farbstoffbromid) bildet.

Wie der Mechanismus dieses Vorganges sowie des eigentlichen photochemischen Prozesses arbeitet, ist noch wenig geklärt. Einen Versuch, in diese Reaktionen, besonders in ihren energetischen Verlauf, einen Einblick zu gewinnen, unternimmt W. Leszynski[1]).

Eigentümlich ist, daß gewisse Sensibilisatoren (z. B. Pinaflavol) ebenso wie manche Desensibilisatoren (z. B. Phenosafranin) das Reduktionsvermögen von Hydrosulfit außerordentlich zu steigern vermögen[2]).

Die Zahl der überhaupt sensibilisierenden Farbstoffe ist eine ungeheuer große[3]). Die höchstwertigen Sensibilisatoren finden sich jedoch im wesentlichen in zwei großen Hauptklassen. Die Phthaleine liefern die sauren Farbstoffe; die Cyanine die wertvollsten basischen Farbstoffe.

Sensibilisatoren aus anderen Farbstoffklassen sind zur Zeit ohne praktische Bedeutung.

Beide Flaschen werden nun dem Sonnenlicht ausgesetzt. Eine in der gleichen Weise hergestellte Serie wird unter völligem Lichtabschluß aufbewahrt. Nach einigen Tagen ist die dem Licht ausgesetzte nicht entfärbte Lösung völlig ausgebleicht. Der durch Säure entfärbte Farbstoff hingegen wird durch Zusatz von Alkali in seiner ursprünglichen Intensität zurückgebildet, weil ja eine Absorptionsfähigkeit für sichtbares Licht während der Bestrahlung infolge des Säurezusatzes aufgehoben wurde.

1) W. Leszynski, Zeitschr. wiss. Phot. **24**, 261 (1926); dort Literaturangaben.

2) A. Steigmann, Phot. Ind. 1921, S. 716; Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1922, S. 512.

3) Vgl. J. M. Eder, Handb. d. Photographie, ältere Auflagen; J. M. Eder, Handb. der Photographie, Bd. III, 1, S. 7ff.; ferner Bd. I, 3 (1912), S. 243 u. 261; J. M. Eder, Beitrag zur Photochemie und Spektralanalyse, Halle 1904. Eine Zusammenstellung der in der Photographie verwendeten wichtigeren Sensibilisatoren und ihrer photographischen Eigenschaften findet sich in Eders „Rezepten, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie", 12. und 13. Aufl., 1927, S. 92, 321 u. 327; s. auch Eder, Zeitschr. f. wiss. Photographie, Bd. 24, 1926, S. 139.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zu den Phthaleinen gehören die zur Zeit besten Sensibilisatoren für Grün und Gelbgrün, die Eosine. Diese zeigen unter sich sehr ähnliche Konstitution. Die große Klasse der Cyanine wird zweckmäßig in eine Anzahl von Unterklassen eingeteilt, welche sich im Aufbau weitgehend unterscheiden; die praktisch wichtigsten werden später mit ihren Hauptvertretern aufzuführen sein. Bezüglich Konstitution und Darstellung der Sensibilisierungsfarbstoffe sei auf den Abschnitt I dieses Bandes „Chemie der Sensibilisatoren“ verwiesen.

Unter den Cyaninen finden sich Sensibilisatoren für jeden Bereich des Spektrums vom Blau bis zum Infrarot. Wohl alle Emulsionen des Handels, die für Licht größerer Wellenlängen als Gelb sensibilisiert sind, insbesondere die panchromatischen (für alle Farben empfindlichen) Schichten, enthalten Farbstoffe aus der Klasse der Cyanine.

Soll ein Sensibilisator für Emulsionen geeignet sein, welche in den Handel gebracht und gegebenenfalls längere Zeit gelagert werden, bis sie in die Hand des Verbrauchers gelangen, so ist außer der Intensität der Sensibilisierung in erster Linie die Haltbarkeit der sensibilisierten Emulsion zu fordern. Gerade die Bedingung der Haltbarkeit ist die Hauptursache dafür, daß die Zahl der in Handelsemulsionen verwendbaren Sensibilisatoren eine nicht allzu große ist. Andererseits ist es mit Hilfe geeigneter Sensibilisatoren und Ausgangsemulsionen gelungen, panchromatische und dabei höchstempfindliche Schichten zu schaffen, welche bezüglich Haltbarkeit den nicht sensibilisierten Emulsionen kaum mehr nachstehen.

Für den Wissenschaftler, den in erster Linie die spektrale Beschaffenheit der sensibilisierten Emulsion interessiert, ist die Frage der Haltbarkeit von untergeordneter Bedeutung. Er kann deshalb in vielen Fällen auch Farbstoffe anwenden, welche für Handelsemulsionen nicht geeignet sind. Solche Sensibilisatoren, die für irgendeinen Spezialzweck Bedeutung haben oder einmal erlangen können, gibt es in großer Zahl, jedoch ist eine zusammenfassende Darstellung hierüber bis jetzt nicht erschienen. Im Bedarfsfalle ist es daher am besten, die herstellende Industrie zu befragen, welcher eine große Zahl von Farbstoffen zur Verfügung steht.

Grundsätzlich dürfen zum Sensibilisieren nur absolut reine Farbstoffe zur Verwendung kommen. Der Reinheitsgrad der photographischen Farbstoffe ist höher als der, welcher für irgendeine andere Anwendungsart der Farbstoffe verlangt wird. Aus diesem Grunde sind die Preise für photographische Sensibilisatoren sehr hoch.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Drittes Kapitel.

Allgemeines über die Art der Sensibilisierung.

Im Prinzip ist es möglich, jede Halogensilberemulsion zu sensibilisieren. Die Intensität der Sensibilisierung, also das Verhältnis der Empfindlichkeit für die betreffende Spektralfarbe zur Empfindlichkeit für Blau, hängt jedoch in weitestem Maße von dem Charakter der Ausgangsemulsion ab.

Folgende Erfahrungsregeln sind von allgemeiner Anwendbarkeit:

I. Emulsionen mit feinkörnigem Halogensilber sind (bei sonst gleicher Zusammensetzung) für die Sensibilisierung besser geeignet als solche mit grobkörnigem, hochempfindlichem Halogensilber[1]).

II. Je höher der Gehalt an Jodsilber einer Emulsion ist (bei sonst gleicher Zusammensetzung und Korngröße), um so weniger geeignet ist sie für die Sensibilisierung[2]). Chlorsilber läßt sich besonders gut sensibilisieren[3]).

III. Je mehr überschüssiges Alkalihalogenid die Emulsion enthält, um so schlechter ist die Sensibilisierung. Emulsionen, welche gar kein Halogensalz oder sogar geringe Mengen von freiem Silbernitrat enthalten, lassen sich besonders hoch sensibilisieren[4]).

IV. Saure Emulsionen lassen sich im allgemeinen schlechter sensibilisieren als neutrale oder schwach alkalische. Demgemäß sind Emulsionen, welche nach der „Kochmethode“ hergestellt sind, in vielen Fällen der Sensibilisierung weniger zugänglich als solche, die nach der „Ammoniakmethode“ hergestellt sind[5]).

---

1) Eder, Jahrb. f. Photographie 1921—1927, S. 614 (Abschnitt „Sensibilisierung“).

2) Eder, Jahrb. f. Photographie 1921—1927, S. 626.

3) Eder, Jahrb. f. Photographie 1921—1927, S. 621.

4) Lüppo-Cramer, Über die Wirkung des überschüssigen Kaliumbromids, Phot. Ind. 1917, S. 657; vgl. auch Bromsalze bei der Sensibilisierung und Desensibilisierung, Kinotechnik 1929, S. 399ff.; E. Koenig, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, Berlin 1909, S. 22; siehe auch: Lüppo-Cramer, Cyaninfarbstoffe als Desensibilisatoren, Der Photograph 1923, S. 41; ferner: K. Fajans und W. Steiner, Zeitschr. f. Phys. Chemie 125, S. 307 (1927).

5) Eder, Jahrb. f. Photographie 1915—1920, S. 205.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Viertes Kapitel.

Die Anwendung der Sensibilisatoren.

A. Rohemulsionen.

Bei der Auswahl der unsensibilisierten Rohemulsionen ist in erster Linie die Frage zu stellen, welche Empfindlichkeit und welche Gradation die Schicht aufweisen soll.

Das folgende kurze Schema soll ein Hinweis für die Auswahl einer geeigneten Emulsion, insbesondere für Badeverfahren sein:
Hochempfindlich, steile Gradation: Röntgenemulsion.
Hochempfindlich, flache Gradation: Rapid, Extrarapid, Ultrarapid.
Wenig empfindlich, steile Gradation (feinkörnig): Phototechnisch, Positiv, Diapositiv.

B. Sensibilisierung durch Baden der fertigen Schichten.

Die Mengen Farbstoff, welche die optimale Sensibilisierung ergeben, sind bei den meisten Sensibilisatoren äußerst gering. Ein Überschuß an Sensibilisator setzt die Allgemeinempfindlichkeit, meist auch die Farbenempfindlichkeit, wieder herab.

Von den Farbstoffen stellt man eine Vorratslösung in Alkohol 1 : 1000 bis 1 : 4000 (bei den Cyaninen) bzw. in Wasser 1 : 500 (bei den Eosinen) her und bewahrt diese Lösungen im Dunkeln auf. Für Badeplatten wird die Vorratslösung mit reinem Wasser, bei einigen Vorschriften mit einem Gemisch von Wasser und Alkohol oder Methanol[1]) (Methylalkohol) verdünnt.

Die Badevorschriften sind für die verschiedenen Farbstoffe zwar ähnlich, aber keineswegs gleich; daher ist es nicht möglich, Rezepte von allgemeiner Gültigkeit aufzustellen. Andererseits ist im Laufe der Zeit eine Unzahl von Badevorschriften veröffentlicht worden,

---

1) Die Verwendung von reinem Alkohol ist nicht notwendig. Alkohol, welcher mit Benzol oder Toluol denaturiert ist, kann ohne weiteres genommen werden. Dagegen ist Alkohol mit einem Gehalt an Kampher oder Pyridinbasen nicht geeignet; in diesem Falle ist die Verwendung von Methanol (Methylalkohol) angebracht. Die meisten Cyaninfarbstoffe sind in Methanol (Methylalkohol) leichter löslich als in Alkohol.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

welche sich weitgehend gleichen. Aus diesem Grunde werden im vorliegenden Abschnitt nur wenige charakteristische und bewährte Vorschriften gegeben werden. Auf Grund der gemachten Hinweise kann der Experimentator kleine Varianten im Rezept vornehmen.

Für saure Farbstoffe (Eosine).

1. Wäßriges Farbstoffbad: 1000 ccm Wasser, 20 ccm Erythrosinlösung 1 : 500 (in Wasser); die Konzentration ist dann 1 : 25 000. Badedauer: 2 Minuten; Temperatur: 15—18° C; Trocknung: ohne abzuspülen oder nach kurzem Spülen in kaltem Wasser.

Zur Steigerung der Sensibilisierung wird der Badelösung Ammoniak zugesetzt, und zwar bis zu 10 ccm der konzentrierten (ca. 20 proz.) käuflichen Flüssigkeit auf 1 l Badelösung. Der Zusatz kann um so höher bemessen werden, je größer die Klarheit der Uremulsion ist.

Wenn nicht gespült wird, muß bei Platten die Glasseite abgewischt werden. Bei Films, welche eine Rückschicht besitzen, wird in Leitungswasser einige Sekunden bis eine Minute abgespült.

2. Farbstoffbad mit Alkoholzusatz: 200 ccm dest. Wasser, 100 ccm Alkohol, 6 ccm Erythrosinlösung 1 : 500. Badedauer: 2 bis 3 Minuten. Trocknung: ohne zu waschen.

Dieses Bad bewirkt infolge seines Alkoholgehaltes eine geringere Quellung der Schicht, daher schnelles Trocknen, was in manchen Fällen erwünscht ist. Die Sensibilisierung ist jedoch etwas geringer als nach Methode 1.

Die Temperatur der Bäder soll nicht über 18° C betragen. Die Trocknung[1]) erfolgt in einem gut ventilierten trockenen Raum. Die angetrocknete Schicht kann in der Nähe oder über einer Dampfheizung[2]) schnell zu Ende getrocknet werden. Werden regelmäßig größere Mengen von Platten sensibilisiert, so erfolgt die Trocknung zweckmäßig in einem besonderen Trockenschrank.

Seit einer Reihe von Jahren werden von der Industrie Platten mit guter Sensibilisierung für Gelbgrün hergestellt. Es ist daher in vielen Fällen zweckmäßig, diese fertigen Platten einfach überzusensibilisieren (s. Kapitel „Übersensibilisierung“).

Für basische Farbstoffe (Cyanine).

1. Wäßriges Farbstoffbad: 1000 ccm Wasser, 5—15 ccm Lösung des Cyaninfarbstoffes in Alkohol 1 : 1000. Die Konzentration

1) A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie, Wien 1919.
2) Nach Versuchen des Verf.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ist dann 1 : 200 000 bis 1 : 67 000. Badedauer: 2—3 Minuten in völliger Dunkelheit; Waschen: 2—3 Minuten in fließendem oder mehrfach gewechseltem Wasser; Trocknung:[1]) soll möglichst schnell erfolgen[2]).

2. Farbstoffbad mit Alkohol: 500 ccm Wasser, 250 ccm Alkohol, 10 ccm Farbstofflösung 1 : 1000. Badedauer: 3—4 Minuten; Trocknung: ohne zu waschen. Diese Vorschrift eignet sich besonders für Farbstoffe, welche in Wasser sehr schwer löslich sind. Ferner ist das alkoholhaltige Bad am Platze, wenn eine schnelle Trocknung erzielt werden soll[3]).

Zur Erhöhung der Sensibilisierung werden auf ein Liter der gebrauchsfertigen Farbstoffbäder einige Tropfen konz. Ammoniak zugesetzt. Größere Mengen von Ammoniak bewirken, besonders bei hochempfindlichen Emulsionen, Auftreten von Schleier.

An Stelle des Ammoniaks kann mit gutem Erfolg Borax verwendet werden. Zu 90 ccm Badelösung werden z. B. 10 ccm 1 proz. Boraxlösung .zugesetzt.

Für manche basischen Farbstoffe, z. B. Dicyanine, ferner Infrarotsensibilisatoren ist auch die Konzentration 1 : 200 000 zu hoch. Für solche Sensibilisatoren werden später spezielle Vorschriften gegeben werden.

In manchen Fällen zweckmäßig ist eine von Debenham[4]), sowie von E. Koenig[5]) angegebene Methode. Sie beruht darauf, daß die Platten bei gewöhnlichem roten Dunkelkammerlicht in einer rein alkoholischen Farbstofflösung (1 : 25 000) gebadet werden. Hierbei tritt eine oberflächliche Beladung der Schicht mit Farbstoff, aber noch keine Sensibilisierung ein; solche Platten lassen sich im

---

1) Siehe Fußnote 1 S. 200.

2) Pinahandbuch „Höchst“ (I.-G. Farbenindustrie) unter „Pinacyanol“.

3) Pinahandbuch „Höchst“ (I.-G. Farbenindustrie).

4) Die Methode der „Wassersensibilisierung“ stammt von Debenham (1894); sie wurde von Hinterberger genauer studiert und mit Spektrumphotographien belegt (Phot. Korr. 1896, S. 131; s. auch Eder und Valenta, „Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse“, 1904, III., S. 95); ferner Eder, Jahrb. f. Photographie, Bd. 29, S. 197.

Alkoholisch-ätherische Bromsilberkollodiumschichten werden nach Zusatz von Farbstoffen wenig oder gar nicht farbenempfindlich; sie erhalten ihre volle Farbenempfindlichkeit erst nach dem Abspülen mit Wasser. Diese von E. Albert in München im Jahre 1904 eingeführten alkoholischen Farbgüsse für Bromsilberkollodium sind Gemeingut der Reproduktionstechniker geworden. Darüber berichtet ausführlich Eder in seiner „Photographie mit dem Kollodiumverfahren“ 1927, S. 251 und 258 (Bd. II, 2 dieses Handbuches).

5) Phot. Rundschau 1917, S. 257; Phot. Korr. **54**, S. 126 (1918).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Vorrat herstellen, da sie haltbar sind. Zum Zwecke der Sensibilisierung werden die dergestalt vorbereiteten Platten im Dunkeln einfach in Wasser gebadet. Hierbei erst tritt die Anfärbung des Halogensilberkornes ein. Eine genaue Beschreibung des Verfahrens findet sich in: A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie (Abschnitt: die Königsche Wassersensibilisierung).

Gut bewährt hat sich bei Untersuchungen des Verfassers folgende, für fast alle basischen Farbstoffe anwendbare Vorschrift: 60 ccm dest. Wasser, 30 ccm Methanol (Methylalkohol), 10 ccm Boraxlösung (1 proz.), Farbstofflösung 0,1—1 ccm 1 : 1000 (je nach der Natur des Farbstoffs; die optimale Menge wird zuerst in einer groben, dann in einer feinen Reihe ermittelt). Badedauer: 5—10 Minuten bei 18° C; Spülen: einige Sekunden in sauberem Leitungswasser.

Schließlich können die Lösungen der „säureempfindlichen" Farbstoffe (vornehmlich der Isocyanine) durch Zusatz von geringen Mengen Essigsäure oder Mineralsäure entfärbt werden[1]); die darin gebadeten Platten werden später in Alkalilösungen (z. B. Ammoniak oder Borax) übersensibilisiert[2]).

Weitere Vorschriften finden sich in: A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie, ferner in Eder, Jahrbuch für Photographie (in verschiedenen Jahrgängen) und insbesondere in Eder, „Rezepte, Tabellen und Arbeitsvorschriften für Photographie und Reproduktionstechnik", XIII. Aufl., 1927, S. 87, 322—330.

C. Sensibilisierung in der Emulsion.

I. Halogensilbergelatine-Emulsion.

Auf 1 kg Emulsion werden von Farbstoffen der Eosinklasse 10—20 mg als wäßrige Lösung 1 : 500, von Farbstoffen der Cyaninklasse 2—20 mg als alkoholische Lösung 1 : 1000 bis 1 : 4000 langsam unter fortwährendem Umrühren zugefügt.

---

1) A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie, Wien 1919, S. 83. Die Verwendung der mit Essigsäure schwach angesäuerten Cyaninbäder zum Sensibilisieren von Bromsilbergelatineplatten, die ihre Farbenempfindlichkeit erst beim Trocknen erhalten, gab zuerst Weißenberger an (Phot. Korr. 1886, S. 591; siehe ferner ebenda 1896, S. 131). Diese Mitteilung geriet in Vergessenheit, wurde aber später wieder von anderen aufgegriffen.

2) A. v. Hübl, Atelier des Photographen **26**, S. 98 (1919); Kolloidzeitschrift **27**, S. 263 (1920); M. L. Dundon, Brit. Journ. of Photogr. 1926, S. 751; K. Jacobsohn, Phot. Ind. 1927, S. 1250. — Über „Hypersensibilisierung" panchromatischer Platten siehe Eder, „Jahrbuch für Photographie", Bd. XXX, 1921—1927, S. 622; ferner im Kapitel „Die Übersensibilisierung" des vorliegenden Abschnitts.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

II. Kollodium-Emulsion.

Auf 1 l Emulsion werden von Farbstoffen der Eosinklasse 10 bis 50 mg, von Farbstoffen der Cyaninklasse 5—40 mg als alkoholische Lösung zugefügt.

Die Lösungen von Bromsilberkollodium in Alkohol-Äther werden beim Zusatz der Farbstofflösung nur wenig farbenempfindlich und erhalten ihre hohe Farbenempfindlichkeit erst nach dem Baden in Wasser. (Vgl. Fußnote 4, Seite 201.)

Sehr eingehend sind die Sensibilisierungsvorgänge beim nassen Kollodiumverfahren und beim Bromsilberkollodium in Eders „Photographie mit dem Kollodiumverfahren", 1927 (Bd. II 2 dieses Handb. d. Phot.) beschrieben unter genauer Angabe der in der Reproduktionsphotographie, der Autotypie und der Dreifarbenphotographie derzeit gebräuchlichen Methoden (mit Angabe der Sensibilisierungs-Spektrogramme und sensitometrischen Werte).

Vorschriften für Sensibilisierung in der Emulsion sind ferner enthalten in A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie; im Pinahandbuch „Höchst" der I.-G. Farbenindustrie (zur Zeit vergriffen); ferner auf den Verkaufspackungen der Sensibilisierungsfarbstoffe.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Fünftes Kapitel.

Beeinflussung der Eigenempfindlichkeit durch die Sensibilisierung.

Unter „Allgemeinempfindlichkeit“ soll im folgenden die Empfindlichkeit für eine „weiße“ Lichtquelle verstanden werden. Exakte Angaben lassen sich naturgemäß bei jeder Art von sensibilisierten Schichten nur für eine definierte Lichtart machen; die „Allgemeinempfindlichkeit“ ist also ein relativer Begriff.

Unter „Eigenempfindlichkeit“ ist immer die Blauempfindlichkeit zu verstehen, d. h. die Empfindlichkeit, welche die Schicht in dem Bereich aufweist, für den sie vor der Sensibilisierung allein empfindlich war.

Eine der wichtigsten Forderungen, die an einen praktisch verwertbaren Sensibilisator gestellt werden, ist die, daß durch die Sensibilisierung die Allgemeinempfindlichkeit, also die Empfindlichkeit für „weißes“ Licht, nicht vermindert wird. Vielmehr wird bei der Herstellung neuzeitlicher höchstempfindlicher Negativemulsionen, z. B. für die Atelier-Kinematographie, gefordert, daß die Allgemeinempfindlichkeit für das Aufnahmelicht (Bogenlicht, Effektkohle-Bogenlicht oder Nitralicht) erhöht wird. Diese Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit gegen „warme“ Lichtquellen ist ein ebenso wichtiger Zweck der optischen Sensibilisierung geworden, wie die Verbesserung der Farbwiedergabe.

Im allgemeinen läßt sich sagen, daß die heute praktisch wichtigen Sensibilisatoren die Allgemeinempfindlichkeit einer Schicht gegen Nitralicht sämtlich erhöhen, und zwar um so mehr, je besser geeignet die betreffende Schicht für die Sensibilisierung ist.

Während jede Messung der Allgemeinempfindlichkeit nur für eine Lichtquelle von bestimmter spektraler Zusammensetzung gilt, kann die Messung der Eigenempfindlichkeit praktisch mit jeder beliebigen „weißen“ Lichtquelle erfolgen, denn der die Eigenempfindlichkeit vorstellende Spektralbereich, also Violett und Blau, kann mittels geeigneter Vorrichtungen aus jedem „weißen“ Strahler isoliert werden.

In der Beeinflussung der Eigenempfindlichkeit verhalten sich die verschiedenen Sensibilisatoren verschieden. Naturgemäß ist von einem brauchbaren Sensibilisator zu verlangen, daß er die Eigen-

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

empfindlichkeit nicht oder nur wenig herabsetzt. Andererseits ist für die Praxis eine kleine Verminderung der Eigenempfindlichkeit einer hochsensibilisierten Schicht um so weniger schädlich, je ärmer das Arbeitslicht an blauen und violetten Strahlen ist. Im letzteren Falle wird dann die „Allgemeinempfindlichkeit" in steigendem Maße durch das Sensibilisierungsgebiet bestimmt.

Eine Erhöhung der Eigenempfindlichkeit (normaler Negativschichten) durch die Sensibilisierung ist nur bei ganz wenigen Farbstoffen beobachtet worden, und nur dann, wenn das Sensibilisierungsband des Farbstoffes zum Teil in das Gebiet der Eigenempfindlichkeit fällt. Ein Farbstoff, der die Blauempfindlichkeit normaler Schichten in deutlichem Maße, etwa um den Faktor 2, steigert, ist bis jetzt nicht bekannt. Über die sehr große Steigerung der Eigenempfindlichkeit sehr feinkörniger Emulsionen durch Farbstoffe vgl. Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, II. Aufl., Dresden 1921, S. 101; dieses Handbuch Bd. II 1, S. 694.

Hinsichtlich der Verminderung der Eigenempfindlichkeit durch die Sensibilisierung sind mehrere Fälle zu unterscheiden. Einmal kann der Farbstoff kleinste Mengen von Nebenbestandteilen enthalten, welche analytisch nicht nachweisbar sind, aber photographisch sich noch auswirken können. Dies kann eintreten bei Lösungen von Sensibilisatoren, welche gealtert oder belichtet sind. Naturgemäß tritt dieser Effekt vor allem bei Sensibilisatoren ein, welche in Lösung wenig beständig sind (z. B. Infrarotsensibilisatoren). Weiterhin kann eine Verminderung durch die Filterwirkung der Sensibilisierungsfarbstoffe eintreten. Im allgemeinen werden zwar die Farbstoffe in so kleinen Konzentrationen angewandt, daß von einer „Anfärbung" der Schicht, also von Filterwirkung, noch nicht gesprochen werden kann. Doch gibt es auch Farbstoffe, deren für die Sensibilisierung optimale Menge so bedeutend ist, daß eine kräftige Anfärbung der Schicht und damit eine merkliche Filterwirkung gegenüber den blauen und violetten Strahlen eintritt. In diesem Falle wird nicht nur die Empfindlichkeit für die blauen Strahlen vermindert, sondern in noch stärkerem Maße wird die Gradation für dieses Wellenlängengebiet verflacht. Bei einzelnen modernen panchromatischen Emulsionen ist die Sensibilisierung für Rot so gesteigert, daß die Gradationsunterschiede für Blau und Rot schon für das Auge ganz erheblich sind. Für die gewöhnliche Aufnahme ist dies ohne Bedeutung; nachteilig sind diese Verhältnisse für Aufnahmen hinter den drei Grundfarbenfiltern; die Gradationsunter-

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

schiede müssen dann durch verschieden lange Entwicklungen ausgeglichen werden.

Häufig tritt schon ohne nachweisbare Filterwirkung des Sensibilisierungsfarbstoffes eine Verminderung der Eigenempfindlichkeit ein. Sie ist naturgemäß um so größer, je höher die zugesetzte Farbstoffmenge ist. Den extremen Fall bilden manche (praktisch nicht brauchbaren) Farbstoffe, welche den Desensibilisatoren nahestehen: letztere können für das langwellige Gebiet in minimalem Grade sensibilisieren, während sie die Empfindlichkeit für das kurzwellige Gebiet fast ganz vernichten.

Die Forschung auf dem Gebiete der Sensibilisatoren hat nicht nur eine möglichst hohe Intensität im Sensibilisierungsgebiet zum Ziel gehabt; das Streben ist auch dahingegangen, solche Farbstoffe aufzufinden, welche die Blauempfindlichkeit nicht oder nur wenig vermindern. Fast alle heute im Gebrauch befindlichen Sensibilisatoren sind auf die Eigenempfindlichkeit ohne großen Einfluß. Dies trifft sowohl zu für den Zusatz zur Emulsion, wie für das Badeverfahren. Eine verhältnismäßig starke Reduktion der Eigenempfindlichkeit tritt nur ein bei einigen Infrarot-Sensibilisatoren, ferner bei Pinachromviolett.

Die Arbeiten über die Verringerung der Blauempfindlichkeit sind aus diesem Grunde heute auch nicht mehr von größerer Bedeutung, da ja dem Experimentator eine große Anzahl von Sensibilisatoren zur Verfügung stehen, welche den Effekt nicht in störender Weise zeigen. Dagegen ist für den Forscher die Frage, welche der früher praktisch verwendeten Sensibilisatoren die Blauempfindlichkeit in stärkerem Maße herabsetzen, von gewissem Interesse.

Lüppo-Cramer[1]) hat das Äthylcyanin (Lepidincyanin), Pinachromviolett und Pinachrom einem eingehenden Studium unterworfen. Das Moment der Schirmwirkung ist ausdrücklich als bedeutungslos angegeben. Alle drei Farbstoffe vermindern die Blauempfindlichkeit erheblich. Eine genaue Zahl ist nicht angegeben; nach Versuchen des Verfassers wird die Eigenempfindlichkeit bei höchstempfindlichen Emulsionen durch Pinachromviolett um den Faktor 2—3 herabgesetzt.

Weitere Arbeiten s. Eder, Jahrbuch für Photographie, 1921 bis 1927, S. 614ff., S. 620ff.

Nicht in dieses Kapitel gehört die absichtliche Verminderung der Blauempfindlichkeit durch zugesetzte Schirmfarbstoffe. Wie im Kapitel 6, Teil B II erwähnt, ist dieses Verfahren nur für wenige ganz spezielle Verwendungsgebiete üblich.

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1927, S. 333f.

Sechstes Kapitel.

Einteilung der Sensibilisatoren.

Die Einteilung der Sensibilisierungsfarbstoffe kann einerseits nach chemischen Körperklassen, andererseits nach Spektralgebieten vorgenommen werden.

A. Chemische Einteilung.

Die Chemie der Sensibilisatoren ist im Abschnitt I dieses Bandes abgehandelt.

Die Kenntnis des chemischen Charakters der Farbstoffe ist für die systematische Forschung auf diesem Gebiete unerläßlich, für die praktische Anwendung dagegen von untergeordnetem Wert. Der Übersicht wegen sind jedoch die Hauptklassen mit den typischen Vertretern nochmals aufgezählt.

I. Phthaleine.

Zu dieser Klasse gehören die Eosinfarbstoffe: Fluoreszein, Monobromfluoreszein, Dibromfluoreszein, Tetrabromfluoreszein, Dijodfluoreszein, Tetrajodfluoreszein, Tetrachlorfluoreszein, Tetrajoddichlorfluoreszein. Die Eosine kommen als freie Säuren (alkohollöslich, für Kollodiumemulsionen) und als Natriumsalze (wasserlöslich, für Gelatineemulsionen) in den Handel.

II. Cyanine.

Isocyanine	Typus:	Äthylrot
Cyanine (Lepidincyanine)	„	Chinolinblau
Karbocyanine	„	Pinacyanol
Dicyanine	„	Dicyanin
Lepidinkarbocyanine	„	Kryptocyanin (Rubrocyanin)
Pseudocyanine		—
Thiokarbocyanine, Thioisocyanine, Thiopseudocyanine	„	Thiazolpurpur
Selenokarbocyanine		—

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Indocyanine und Oxocyanine . . . . . —
Farbstoffe aus para-Dimethylamido-benzaldehyd . . . . . Typus: Pinaflavol, Pantochrom
Chinolinrot (Isochinolinrot) . . . . . —

Tafel der Spektralfarben-Bezeichnungen und Wellenlängen.

Farbe	Wellenlänge A.E.
Ultraviolett	unter 4000
Violett	4000—4200
Blau	4200—4850
Blaugrün	4850—5100
Gelbgrün	5100—5700
Gelb	5700—5900
Orange	5900—6200
Hellrot	6200—6500
Dunkelrot	6500—7500
Infrarot	über 7500

III. Natürliche Farbstoffe.

Von nur wissenschaftlichem Interesse ist die sensibilisierende Wirkung von Blutfarbstoff auf Bromsilber- und Chlorsilbergelatine[1]), ferner von Pflanzenfarbstoffen, z. B. verschiedenen Chlorophyllarten, Farbstoffen der roten und gelben Rübe, auf Bromsilberkollodium[2]).

B. Spektrale Einteilung.

Im folgenden Abschnitt werden für jeden Spektralbezirk die zur Zeit praktisch wichtigsten Farbstoffe genannt[3]). Zur leichteren Orientierung über die nachfolgend benutzten Farbbezeichnungen dient die obenstehende Übersicht. In älteren Handbüchern[4]) ist eine große Zahl von Farbstoffen aufgeführt, die jetzt als Sensibilisatoren überholt sind; auf ihre Aufzählung wird daher verzichtet.

---

1) J. M. Eder, Wiener Akademieberichte, Abt. 2a, 112, 1889 (1913); H. Fischer, Zeitschr. angew. Chem. 1930, S. 886.

2) J. M. Eder, Wiener Akademieberichte, Abt. 2a, 124, 1061 (1913); vgl. Eder, Jahrb. f. Photographie 1915—1920, S. 201.

3) Sämtliche aufgeführten Farbstoffe sind vom Verfasser eingehend durchgeprüft worden.

4) J. M. Eder, Handbuch für Photographie, Teile: „Orthochromatische Aufnahmen“ und „Über die Wirkung des Sonnenspektrums“ (alte Auflagen); E. Valenta, Phot. Chemie und Chemikalienkunde, Teil 2.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Eine Reihe von neueren Farbstoffen, welche in der Literatur zwar als Sensibilisatoren erwähnt sind, über deren Anwendung aber Arbeiten noch nicht erschienen sind, wird nur kurz aufgezählt[1]). Eine Tabelle der am meisten verwendeten modernen Sensibilisatoren gab Eder in der Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 24, S. 142 (1927), ferner in: Die Camera 1926/27, S. 150. Eine Tabelle der Spektrogramme von 12 praktisch wichtigen Sensibilisatoren gibt M. L. Dundon[2]).

Ein Verzeichnis über die spektrale Empfindlichkeit der verschiedenen Silberhaloide, welche in diesem Band nicht näher behandelt wird, findet sich z. B. in J. M. Eder, Zeitschr. wiss. Phot., Bd. 24, S. 142 (1927); vgl. Eder, Jahrb. f. Photographie 1921 bis 1927, S. 596.

Die Tafeln 1 und 2 (S. 236—241) enthalten die wichtigsten Sensibilisatoren, angewandt auf eine hochempfindliche Röntgenemulsion und eine wenig empfindliche Positivemulsion im Badeverfahren.

I. Sensibilisatoren für Blaugrün und Grün (ca. 4800 bis 5100 A.E.).

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Von den Eosinen haben nur noch das Tetrabromfluoreszein und Dijodfluoreszein (als Natriumsalze) beschränkte Bedeutung. Eine kräftige Sensibilisierung tritt nur bei sehr feinkörnigen und chlorsilberhaltigen Emulsionen ein.

Der beste Sensibilisator für Blaugrün für Bromsilbergelatine war längere Zeit hindurch das Pinaflavol (I.-G. Farbenindustrie). Der Farbstoff hatte ursprünglich die Bezeichnung „Pinaflavin“[3]).

Sensibilisierungsbereich: 4300—6000 A.E.
Sensibilisierungsmaximum: 4700 A.E. (äußerst flach).
Sensibilisierungsvorschrift: Kapitel 4 „Anwendung“.

Das Pinaflavol ergibt mit Pinacyanol zusammen im Badeverfahren ausgezeichnete panchromatische Schichten. Sensibilisierungsverfahren: unter Teil C dieses Kapitels „Farbstoffkombinationen“.

Sensibilisatoren für Blaugrün sind fernerhin viele Thioisocyanine und Thiopseudocyanine. Einen Farbstoff mit sehr hohem Sen-

1) Vgl. den Nachtrag zum vorliegenden Abschnitt am Schlusse dieses Bandes.

2) M. L. Dundon, Brit. Journ. of Photogr. 1926, S. 748. Hierüber siehe Eder, „Sensitometrie“ 1930, Tafel V, mit Dundons und anderen Spektrogrammen (Bd. IV, 4 dieses Handbuches).

3) Phot. Korr. 1920, S. 304 und 1921, S. 29ff. — Über die Erfindungsgeschichte des Pinaflavol siehe Eder, „Geschichte der Photographie“, 1931, S. 667.

sibilisierungsmaximum bei 5500 A.E. beschreibt F. M. Hamer[1]) (aus Dimethylthiazol und Dimethylamidobenzaldehyd).

I. L. B. Smith[2]) untersuchte die Kondensationsprodukte mehrerer heterocyklischer Basen auf ihre sensibilisierende Wirkung und fand darunter verschiedene Blaugrünsensibilisatoren.

Alle diese Farbstoffe sind bis jetzt nicht Handelsprodukte. Über ihren praktischen Wert[3]) sind Arbeiten noch nicht veröffentlicht.

Für „orthochromatische" Platten haben die Blaugrünsensibilisatoren für sich allein keine Bedeutung erlangen können. — Ein eingehender Vergleich zwischen Pinaflavol und Erythrosin, besonders im Hinblick auf Landschaftsaufnahmen, ist von A. v. Hübl[4]) vorgenommen worden.

b) Kollodiumemulsion.

Für Kollodiumemulsionen finden die Eosine in Form der freien Farbsäuren ausgedehnte Anwendung. Verwendet werden z. B.: Dibromfluoreszein, Tetrabromfluoreszein, Dijodfluoreszein. Die Auflösung der Farbstoffe erfolgt in reinem Alkohol. Anwendung: 1 l Kollodiumemulsion wird mit 20 ccm einer alkoholischen Lösung des Eosinfarbstoffes 1 : 150 versetzt. Die gegossene Platte wird nach Erstarren in einer 0,5 proz. Lösung von Silbernitrat in Wasser gebadet und feucht exponiert.

Noch zweckmäßiger wird die Emulsion vor dem Vergießen mit einer Lösung von Silbereosinat in Ammoniak versetzt. Darstellung des Silbereosinates: nach E. Valenta[5]) oder nach der für „Erythrosinsilber"[6]) gegebenen Vorschrift.

II. Sensibilisatoren für Grün und Gelbgrün (ca. 5100 bis 5700 A.E.).

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Für diesen Bereich dienen hauptsächlich Farbstoffe der Eosinklasse. Die ausgedehnteste Anwendung findet das von J. M. Eder im Jahre 1884 eingeführte Erythrosin (Tetrajodfluoreszein).

---

1) The Photogr. Journ. 1930, S. 374—390 („St. VII", Fig. XIX).

2) Journ. Chem. Soc. 1923, S. 2288; Eder, Jahrb. f. Photogr. 1928, S. 609.

3) Nach den Untersuchungen des Verfassers befinden sich unter diesen Klassen intensive Sensibilisatoren, welche das Pinaflavol in der Wirkung übertreffen.

4) A. v. Hübl, Das Pinaflavol, Phot. Rundschau 1926, S. 221.

5) E. Valenta, Phot. Chemie und Chemikalienkunde, Teil 2, 2. Aufl.

6) Siehe unter „Erythrosin".

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sensibilisierungsbereich: 5100—6000 A.E.
Sensibilisierungsmaximum: 5550 A.E.
Sensibilisierungsvorschrift: Kapitel 4 „Anwendung".

Das Erythrosin gilt zur Zeit noch als intensivster Sensibilisator für Gelbgrün. Die „orthochromatischen" Schichten des Handels sind wohl fast ausschließlich mit Erythrosin sensibilisiert. — Die Anwendung für Halogensilbergelatineemulsion erfolgt in Form des leicht wasserlöslichen Natriumsalzes.

Um beim Zusatz eines Farbstoffes zur Emulsion möglichst hohe Sensibilisierung zu erzielen, wird außer dem Farbstoff noch eine kleine Menge Silbersalz mit oder ohne Ammoniak zugesetzt. Speziell bei der Sensibilisierung mit Erythrosin hat diese Arbeitsweise Eingang gefunden. Das Silbersalz hat die Aufgabe, das von der Herstellung der Emulsion noch vorhandene überschüssige Halogensalz, in der Hauptsache Kaliumbromid bzw. Ammoniumbromid, durch Überführung in Bromsilber zum größten Teil zu entfernen. Die Menge des zugesetzten Silbersalzes richtet sich natürlich nach der Menge des vorhandenen überschüssigen Halogensalzes; letztere ist im wesentlichen eine Funktion des Auswässerungsgrades der Emulsion. Das Ammoniak begünstigt, vermutlich durch „Anlösen" des Bromsilberkornes, den Sensibilisierungsvorgang und beseitigt etwa vorhandene saure Reaktion der Emulsion (vgl. Kapitel 1 und 3). Vielfach wird eine Lösung von Silbernitrat verwendet, der soviel Ammoniak zugesetzt ist, daß der anfangs entstehende Niederschlag von Silberoxyd völlig wieder gelöst wird. Auch eine Lösung von Silberchlorid in Ammoniak (im Dunkeln hergestellt) ist geeignet[1]).

Wie von H. W. Vogel 1884 gefunden wurde, ist die sensibilisierende Wirkung vom Eosinsilber besonders groß. Es wird zum Zweck des Zusatzes zur Emulsion oder zur Badelösung in Ammoniak gelöst. Statt des Silbereosinates wird nunmehr das Silbererythrosinat verwendet.

Herstellung von Silbererythrosinat nach E. Valenta[2]):

25	ccm	Erythrosinlösung 1 : 1000
1	„	Silbernitratlösung 1 : 80
0,5	„	Ammoniak
75	„	Wasser, dest.

1) Nach Erfahrungen des Verfassers besitzt ammoniakalisches Silberchlorid vor ammoniakalischem Silbernitrat keinerlei Vorzüge.

2) E. Valenta, Phot. Chemie und Chemikalienkunde, Teil 2, S. 488 (2. Aufl.).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Herstellung von Silbererythrosinat nach K. Jacobsohn[1]):

Man löst 0,1 g Erythrosin in 100 ccm heißen destillierten Wassers, fügt eine verdünnte Lösung von Silbernitrat so lange hinzu, wie sich ein Niederschlag bildet, filtriert und wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit Wasser, bis das Filtrat frei von Silbernitrat ist (d. h. bis es beim Versetzen mit etwas Salzsäure keine Trübung mehr gibt). Man löst dann den Niederschlag auf dem Filter, indem man ihn mit einer Lösung von 5—6 ccm Ammoniak (28 %) in 50 ccm Wasser übergießt, und, falls notwendig, das Filtrat noch einmal durch das Filter gießt. Auf diese Weise erhält man eine Vorratslösung 1 : 500. Die Lösungen müssen bei gedämpftem künstlichen Licht bereitet und im Dunkeln aufbewahrt werden.

Sensibilisierungsbad:

100 ccm Wasser
10 „ Vorratslösung

Man weicht die Platten 2 Minuten in Wasser ein, sensibilisiert 3—4 Minuten, wässert 3—4 Minuten und trocknet.

Alle ammoniakalischen Silbersalzlösungen dürfen nicht länger als einige Tage vorrätig gehalten werden, da sich bei längerer Lagerung explosive Silberverbindungen bilden[2]).

Die Haltbarkeit derart hochsensibilisierter Emulsionen ist naturgemäß um so geringer, je höher die zugesetzte Menge von Silbersalz und Ammoniak war, also je weniger Alkalibromid die Emulsion enthält. Aus diesem Grunde, nicht etwa wegen der Anwesenheit des Sensibilisators, besitzen die hochorthochromatischen Emulsionen des Handels vielfach geringere Haltbarkeit als die nicht oder wenig sensibilisierten.

Aus der Klasse der Eosine wird bisweilen noch das Bengalrosa (Tetrajoddichlorfluoreszeinnatrium) angewendet.

Sensibilisierungsbereich: 5200—6100 A.E.
Sensibilisierungsmaximum: 5600 A.E.
Sensibilisierungsvorschrift: genau wie beim Erythrosin.

An Intensität steht das Bengalrosa dem Erythrosin nach.

Ein Gemisch von Erythrosin mit einem gelben Schirmfarbstoff kommt unter dem Namen „Erythrosin-Filtergelb“ (Agfa) in

---

1) K. Jacobsohn, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten und Filmen, S. 40 (1929).

2) J. Eggert, Vorsicht beim Versilbern, Chem. Ztg. 1927, S. 935.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

den Handel. Der Zusatz des gelben Schirmfarbstoffs hat den Zweck, die Blauempfindlichkeit zu dämpfen, während die gelben Strahlen in die gefärbte Schicht ungehindert eindringen. Derartige Schichten können ohne Gelbfilter verwendet werden. Sie haben für den Lichtbildner an Interesse erheblich verloren, seit der Gebrauch des Gelbfilters Allgemeingut der angewandten Photographie geworden ist. Die Gradation solcher Schichten für blaues Licht ist erheblich flacher als für gelbes Licht, was für die meisten Verwendungsgebiete, auch für Landschaftsaufnahmen, einen Nachteil bedeutet.

Dagegen sind Emulsionen, welche für Gelbgrün sensibilisiert sind und gelben Schirmfarbstoff besitzen, in den letzten Jahren zum Zweck der Herstellung von Duplikatnegativen in Verwendung gekommen. Diese „Dup-Films“[1]) besitzen bei Vorschaltung eines Blau- oder Violettfilters flache, bei Vorschaltung eines Gelbfilters steile Gradation. Auch für Zwecke des Tonfilms[2]) sind solche Schichten vorgeschlagen worden. Sie gestatten, auf ein und dasselbe Positivmaterial den Ton mit flacher Gradation (hinter Blaufilter), das Bild mit steiler Gradation (ohne Filter oder hinter Gelbfilter) zu kopieren.

b) Kollodiumemulsion.

Für Kollodiumemulsionen finden die meisten Eosine (als freie Säuren) Anwendung.

Sensibilisierungsvorschrift: unter Kapitel 4 „Anwendung“.

III. Sensibilisatoren für Gelb und Orange (5800 bis 6200 A.E.).

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Die Sensibilisatoren für dieses Gebiet finden sich als basische Farbstoffe, vornehmlich in der Klasse der Isocyanine. Der erste Sensibilisator aus dieser Gruppe ist das Äthylrot.

Dieser Farbstoff, der von A. Miethe und A. Traube 1902 in die Photographie eingeführt wurde, sensibilisiert vom Gelbgrün bis zum dunklen Orange. Intensiver und etwas weiter gegen Rot reichend sind die Homologen des Äthylrotes, das Orthochrom T und das Pinaverdol. Das Homokol und die Isocyanine aus Napththo-chinaldin (Agfa) sind nicht mehr in Anwendung. Sensibilisierungs-

---

1) H. Dehio, Kinotechnik **10**, 9, S. 237 (1928).

2) Fr. Pat. 678698, I.-G. Farbenindustrie A.-G. — Vgl. C. Emmermann, Camera (Luzern) 1931, S. 276.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bereich von Äthylrot, Orthochrom und Pinaverdol: ca. 5000 bis 6400 A.E.

Das englische „Sensitol-Green“ und das französische „Olochrome“ entsprechen dem deutschen Pinaverdol.

b) Kollodiumemulsion.

Die angeführten Farbstoffe sind auch für Kollodiumemulsion geeignet.

IV. Sensibilisatoren für Gelb bis Hellrot (5800 bis 6500 A.E.).

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Die ältesten Sensibilisatoren für diesen Spektralbereich gehören den Cyaninen (genauer als Lepidincyanine bezeichnet) an. Der Farbstoff Chinolinblau wurde schon 1875 als Sensibilisator erkannt. Die Klasse ist verlassen, weil die neu aufgefundenen Sensibilisatoren viel klarer arbeitende Schichten liefern. Die Haltbarkeit der mit Lepidincyaninen sensibilisierten Emulsionen ist nach den heutigen Forderungen ungenügend. Ihre Anwendung erfolgt in wesentlich geringerer Konzentration als bei den Isocyaninen; auf die Angabe genauerer Vorschriften kann verzichtet werden.

Im Handel befindet sich noch das Äthylcyanin (Höchst).

Aus der Klasse der Isocyanine brachten die Höchster Farbwerke die von E. König entdeckten Farbstoffe Pinachrom und Pinachromviolett in den Handel.

Sensibilisierungsbereich von Pinachrom: 5100—6500 A.E.
Sensibilisierungsbereich von Pinachromviolett: 5200—6900 A.E.
Sensibilisierungsvorschrift: Kapitel 4 „Anwendung“.

Das Pinachrom galt lange Zeit als der beste „panchromatische“ Sensibilisator.

Das Pinachromviolett ist ein intensiver Sensibilisator für Rot. Es hat ausgedehnte Anwendung gefunden zur Sensibilisierung von Emulsionen mittlerer Korngröße und Empfindlichkeit. Es hat den Vorzug, mit den übrigen Isocyaninen (z. B. Pinachrom und Orthochrom T) zusammen Emulsionen von guter Grün- und Rotempfindlichkeit zu geben (vgl. Teil C dieses Kapitels „Farbstoffkombinationen“).

Es hat jedoch den Nachteil, bei hochempfindlichen Emulsionen die Blauempfindlichkeit (Eigenempfindlichkeit) merklich zu vermindern[1]).

---

1) Nach Untersuchungen des Verfassers. Vgl. Kapitel 5.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sowohl das Pinachrom als das Pinachromviolett werden bezüglich der Intensität der Sensibilisierung für Rot vom Pinacyanol übertroffen.

Der Sensibilisator Pantochrom (von Gebrüder Lumière) nimmt seiner Sensibilisierungskurve nach eine Sonderstellung ein. Es besitzt nicht die ausgeprägten Maxima und Minima wie die meisten anderen Sensibilisatoren, sondern ein fast geschlossenes Band vom Blaugrün bis zum Hellrot. Der Farbstoff ist konstitutionell dem Pinaflavol verwandt. Seine Verwendung bietet dann Vorteile, wenn mit einem einzigen Sensibilisator Schichten erzeugt werden sollen, welche für Grün, Gelb und Rot empfindlich sind.

Von den neueren Farbstoffklassen ist der Thiazolpurpur (Thiokarbocyanin) von W. Koenig als intensiver Sensibilisator für Orange und Hellrot in erster Linie zu erwähnen.

Sensibilisierungsmaximum: 5950 A.E.
Sensibilisierungsbereich: 5000—6100 A.E.

Über eine praktische Verwendung ist bis jetzt nichts veröffentlicht worden. Weiterhin werden Thiokarbocyanine, welche in der Polymethinkette substituiert sind, als intensive Sensibilisatoren genannt[1]).

b) Kollodiumemulsion.

Die genannten Farbstoffe sind auch für Kollodiumemulsion verwendbar.

V. Sensibilisatoren für Orange und Rot (5900 bis 7000 A.E.).

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Als zur Zeit bester Sensibilisator für diesen Bereich, speziell für Rot gilt das Pinacyanol (Höchst). Es gehört in die Klasse der Karbocyanine, deren einfachster und hervorragendster Vertreter es ist.

Sensibilisierungsbereich: 5200—7200 A.E.
Sensibilisierungshauptmaximum: 6400 A.E.
Sensibilisierungsnebenmaximum: 5800 A.E.
Sensibilisierungsvorschrift: Kapitel 4 „Anwendung“.

Das Pinacyanol ist besonders geeignet zur Sensibilisierung höchstempfindlicher Emulsionen. Auf 1 kg Emulsion werden z. B. 10 bis 20 mg des Farbstoffs zugesetzt.

Das englische Sensitol-Red und das französische Erythrochrome entsprechen vollkommen dem deutschen Pinacyanol.

---

1) Vgl. den Nachtrag zum vorliegenden Abschnitt am Schlusse dieses Bandes.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Naphthothiokarbocyanine[1]), welche von F. M. Hamer als hochwirksame Sensibilisatoren beschrieben sind, erscheinen nicht im Handel. Nach Untersuchungen des Verfassers ist die Anwendbarkeit dieser Klasse ebenso universell wie die des Pinacyanols; ihre Intensität ist eine recht hohe.

Schematische Darstellung der Sensibilisierungs- und Absorptionskurven einiger typischer Sensibilisatoren[2]).

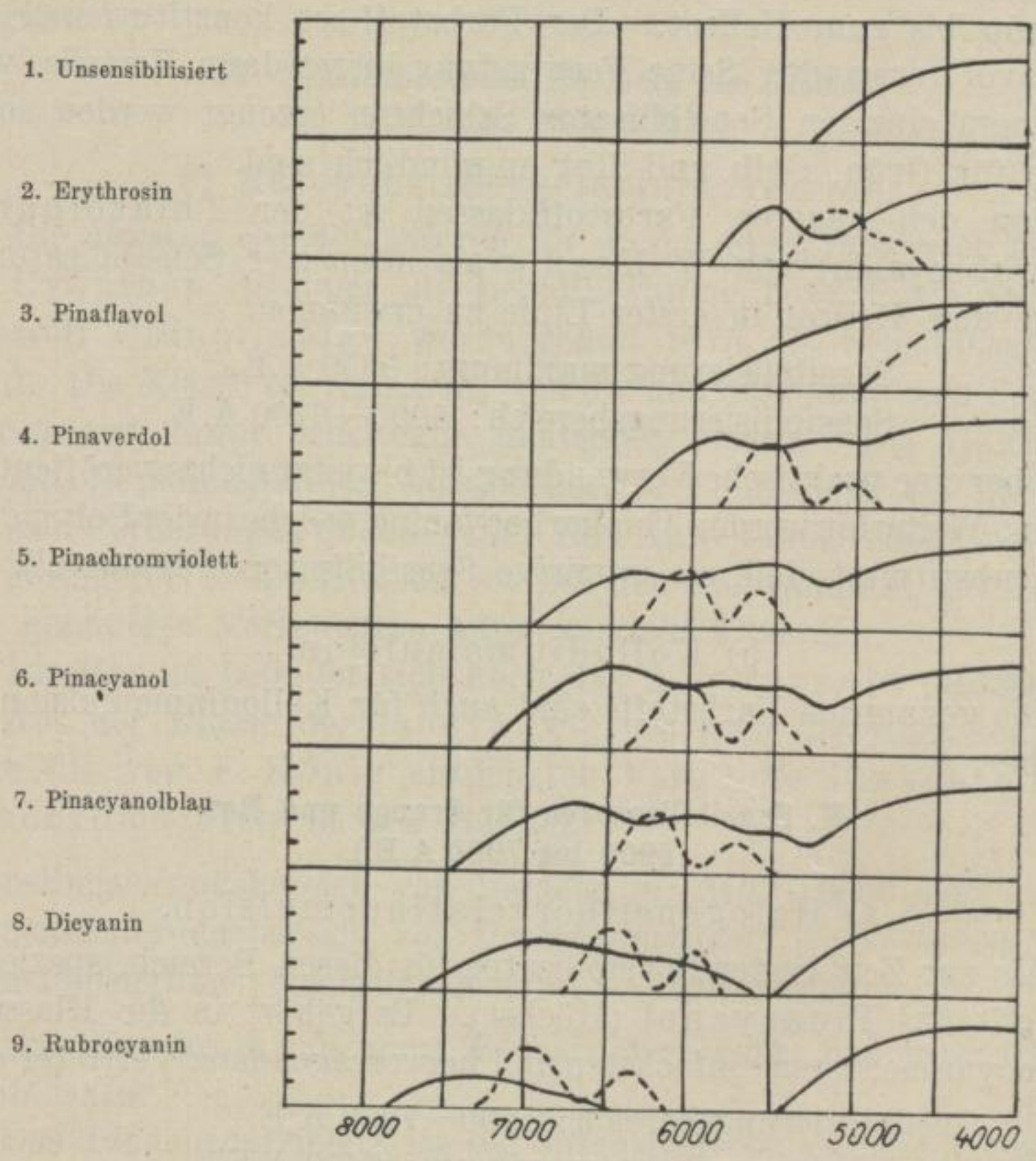


Abb. 1.

b) Kollodiumemulsion.

Für Kollodiumemulsion ist das Pinacyanol sehr geeignet und wird in weitem Umfange angewendet. Wo es nur auf Rotempfindlichkeit ankommt, ist es hier durch Pinachromblau und besonders durch Rubrocyanin verdrängt worden.

1) Siehe Abschnitt I „Chemie der Sensibilisatoren". (Franz. Patent 689 246, Kodak-Pathé.)

2) Erläuterungen Seite 235.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

VI. Sensibilisatoren für Rot und Dunkelrot (6200 bis 7500 A.E.)

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Aus der Klasse der Pinacyanole werden das Pinachromblau und das Pinacyanolblau (Höchst) in den Handel gebracht.

Sensibilisierungsbereich von Pinachromblau: 5500—7600 A.E.
Sensibilisierungsbereich von Pinacyanolblau: 6000—7700 A.E.

Das Arbeiten mit diesen Farbstoffen wird durch ihre sehr geringe Wasserlöslichkeit erschwert; für Badeplatten kommen daher alkoholhaltige Lösungen zur Verwendung.

Sensibilisierungsvorschrift für Pinachromblau:

500 ccm dest. Wasser
250 „ Alkohol oder Methanol (Methylalkohol)
10 „ Farbstofflösung 1 : 1000.

3—4 Minuten baden; nicht waschen.

Sensibilisierungsvorschrift für Pinacyanolblau:

400 ccm dest. Wasser
400 „ Alkohol oder besser Methanol (Methylalkohol)
10 „ Farbstofflösung 1 : 1000.

3—4 Minuten baden; nicht waschen.

Die Farbstoffbäder sind nur einige Stunden haltbar. — Die allgemeinen Sensibilisierungsvorschriften sind bei diesen beiden Farbstoffen nicht anwendbar.

Dem Pinacyanolblau entspricht das von der Eastman Kodak Company beschriebene Naphthocyanol[1]).

Beide Farbstoffe finden nur noch geringe Anwendung.

Aus der ebenfalls in den Höchster Farbwerken entdeckten Klasse der Dicyanine werden Dicyanin und Dicyanin A in den Handel gebracht.

Die Dicyanine sind Sensibilisatoren für Dunkelrot. Bei langer Belichtung reicht ihre sensibilisierende Wirkung bis ins erste Infrarot. Aus diesem Grunde hatten die Dicyanine für die wissenschaftliche Photographie längere Zeit große Bedeutung. Für die eigentliche Infrarotphotographie sind sie durch die neuen Infrarotsensibilisatoren weit überholt.

Sensibilisierungsbereich von Dicyanin: 6100—7400 A.E.
Sensibilisierungsbereich von Dicyanin A: 6300—7500 A.E.

1) M. L. Dundon, Brit. Journ. of Photogr. 1926, S. 750.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Dicyanine sind als Zusatz zur Emulsion wegen Neigung zu Schleier und geringer Intensität wenig geeignet.

b) Kollodiumemulsion.

Für Kollodiumemulsion hat vor allem das Pinachromblau lange Zeit ausgedehnte Verwendung gefunden.

Sensibilisierungsvorschrift: auf 1 l Emulsion werden 10—20 ccm einer alkoholischen Lösung 1 : 2000 zugesetzt.

Das Pinachromblau wird allmählich durch das Rubrocyanin verdrängt.

VII. Sensibilisatoren für Dunkelrot und Infrarot (über 7500 A.E.).

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Die ersten Infrarotsensibilisatoren wurden von der Eastman Kodak Company in den Handel gebracht. Sie gehören zu der Klasse der Lepidinkarbocyanine.

Das Kryptocyanin ist im langwelligen Gebiet (oberhalb 7000 A.E.) von mehrmals intensiverer Wirkung als Dicyanin und Dicyanin A.

Sensibilisierungsbereich: 6400—7900 A.E.
Sensibilisierungsmaximum: 7350 A.E.

Das Neocyanin wurde einige Jahre später entdeckt.

Sensibilisierungsbereich: 6900—9100 A.E.
Sensibilisierungsmaximum: 8350 A.E.

Das Rubrocyanin (I.-G. Farbenindustrie) entspricht vollkommen dem Kryptocyanin.

Das Allocyanin (I.-G. Farbenindustrie) ist identisch mit dem Neocyanin.

Sensibilisierungsvorschriften:

Beide Farbstoffe sind von sehr intensiver Wirkung und müssen daher in erheblich geringerer Konzentration zur Verwendung gelangen als andere Sensibilisatoren.

1.
600 ccm dest. Wasser
300 „ Methanol (Methylalkohol)
100 „ Boraxlösung (1 proz.)
4 „ Rubrocyaninlösung 1 : 4000 bzw.
8 „ Allocyaninlösung 1 : 4000.

5—10 Minuten baden; einige Sekunden spülen, schnell trocknen[1])

1) Nach Versuchen des Verfassers.

2. Vorratslösung: 1 : 2000 in Methanol (Methylalkohol)

Badelösung: 1000 ccm dest. Wasser
2 „ Vorratslösung
ca. 4 „ Essigsäure (1proz.), bis zur Entfärbung[1])

1 Minute baden. Sodann 1 Minute in 2 proz. Boraxlösung baden; trocknen.

3. Eine Methode, die besonders für Neocyanin (und Allocyanin) geeignet sein soll, wird von P. Lueg[2]) angegeben. Derselbe badet die Platten vor der Sensibilisierung in stark verdünnter Schwefelsäure. — Nach Versuchen des Verfassers sind jedoch die oben angegebenen einfacheren Vorschriften ebensogut geeignet.

Die alkoholischen Lösungen von Rubrocyanin (Kryptocyanin) und Allocyanin (Neocyanin) sind ziemlich unbeständig und dürfen nur ca. 8 Tage alt zur Verwendung kommen. Noch weniger haltbar sind die wäßrigen Lösungen. Haltbarer sind die mit Essigsäure entfärbten Lösungen.

Ausführliche Angaben über das Gebiet der Infrarotphotographie finden sich in W. Dieterle, Die Photographie im Infrarot[3]).

Von der I.-G Farbenindustrie A.-G. wurden weitere Infrarotsensibilisatoren entdeckt, welche in Hinsicht auf die Intensität und Haltbarkeit der Sensibilisierung die alten Sensibilisatoren übertreffen[4]). Zwei dieser Farbstoffe (die Agfa-Sensibilisatoren Nr. 730 und Nr. 810[5]) befinden sich in Form von Infrarotplatten im Handel.

Für Halogensilbergelatineemulsion haben die Infrarotsensibilisatoren eine zwar beschränkte, aber wichtige Verwendung gefunden. Der Kodak-K-Film und der Agfa-R-Film sind mit solchen Farbstoffen sensibilisiert. Beide Filme dienen zur Herstellung von Nachtaufnahmen bei hellem Sonnenlicht. Die Allgemeinempfindlichkeit des Agfa-R-Films ist die einer gewöhnlichen höchstempfindlichen Emulsion.

b) Kollodiumemulsion.

Das Rubrocyanin hat ausgedehnte Verwendung zur Sensibilisierung von Kollodiumemulsion gefunden. Es gilt zur Zeit als inten-

---

1) M. L. Dundon, The Photogr. Journ. 1926, S. 751.

2) P. Lueg, Zeitschr. f. Physik **60**, Heft 1, S. 13 (1930).

3) W. Dieterle, Phot. Korr. 1930, S. 309—315; ferner derselbe, „Agfa-Veröffentlichungen", Bd. I, S. 67 (1931).

4) Die Farbstoffe wurden von H. Dürr, R. Walter und W. Zeh in Zusammenarbeit mit dem Verfasser aufgefunden.

5) Die Zahlen entsprechen den Sensibilisierungsmaxima in mμ.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sivster Rotsensibilisator für Kollodiumemulsion und übertrifft in dieser Hinsicht das Pinachromblau um das Vier- bis Achtfache.

Die Verwendung des Allocyanins für Kollodiumemulsion ist nur beschränkt.

Sensibilisierungsvorschrift: 1 l Emulsion wird mit 10—20 ccm frisch bereiteter alkoholischer Farbstofflösung 1 : 1000 versetzt.

C. Farbstoffkombinationen.

Ein Farbstoff, der für sich allein vom Blau bis zum Rot gleichmäßig sensibilisiert, ist bisher noch nicht bekannt geworden. Dieser hypothetischen Eigenschaft am nächsten kommt das Pantochrom; doch reicht seine Sensibilisierung nicht so weit ins Rot wie bei den wertvollsten Rotsensibilisatoren. In den weitaus meisten Fällen ist es auch unnötig, ja oft nicht einmal erwünscht, daß die Sensibilisierung lückenlos geschlossen ist. Dagegen ist die Forderung nach einer guten Empfindlichkeit für Grün, Gelb, Orange bis Rot sehr häufig, vor allem für die Zwecke der Farbenphotographie, dann aber für wissenschaftliche und astronomische Zwecke.

Die Mehrzahl der Farbstoffe, in Mischungen angewandt, stören sich gegenseitig. Ohne weiteres scheiden Mischungen von sauren mit basischen Farbstoffen aus; meist erweist sich der eine Farbstoff als der intensivere, so daß der andere nicht zur Geltung kommt. In einer Mischung von Pinacyanol und Erythrosin z. B. ist die Sensibilisierung des Erythrosins stark unterdrückt[1]). Dagegen lassen sich gewisse Farbstoffe, meist chemisch ähnliche, in vielen Fällen (jedoch durchaus nicht immer) kombinieren. Nur der Versuch kann entscheiden, ob zwei Farbstoffe gemeinsam angewendet werden können. Man kann zwei Farbstoffe in Mischung oder auch nacheinander anwenden. Besonders gut lassen sich die Isocyanine kombinieren. Die Lücke im Blaugrün, welche alle Isocyanine und alle Rotsensibilisatoren aufweisen, kann mit Pinaflavol oder einem der neueren Grünsensibilisatoren ausgefüllt werden.

a) Halogensilbergelatineemulsion.

Sensibilisierung durch Baden.

A. v. Hübl[2]) empfiehlt folgendes Farbstoffbad:

300 ccm dest. Wasser
50 „ Alkohol

1) A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie, S. 92 (Wien 1920).
2) A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie, S. 92 (Wien 1920).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

3 ccm Orthochrom 1 : 1000
3 „ Pinachromviolett 1 : 1000
3 „ gesättigte (ca. 2 proz.) Boraxlösung.

An Stelle des Orthochroms können auch Äthylrot, Pinaverdol oder Pinachrom genommen werden.

Vorschrift aus dem „Pinahandbuch“ (I.-G. Farbenindustrie): Die Platten werden zunächst 2 Minuten gebadet in 100 ccm dest. Wasser und 3 ccm Pinacyanollösung 1 : 10 000. Man spült dann kurz mit Wasser und bringt die Platten sofort für 2—3 Minuten in ein zweites Bad, bestehend aus 100 ccm dest. Wasser und 3—4 ccm Pinaflavollösung 1 : 1000. Schließlich werden die Platten ohne Waschung getrocknet.

Eine Bademethode, bei welcher der Farbstofflösung Pyridin zugesetzt wird, gibt B. H. Caroll[1]) an.

Badelösung:

10 ccm Pyridin (reinst)[2])
4 ccm Pinacyanol 1 : 1000
4 „ Pinaflavol 1 : 1000
1000 „ dest. Wasser.

Badedauer: 2 Stunden bei 10—13° C.

Bisweilen ist es zweckmäßig, von den panchromatisch-höchstempfindlichen Schichten des Handels auszugehen und für das Gebiet nachzusensibilisieren bzw. überzusensibilisieren, welches den Forderungen noch nicht ganz entspricht. Zum Beispiel können panchromatische Platten des Handels, welche eine ausgeprägte Lücke im Blaugrün besitzen, mit Pinaflavol derart sensibilisiert werden, daß das Spektrum als fast geschlossenes Band abgebildet wird.

Um fertige panchromatische Platten auch noch für Infrarot zu sensibilisieren, wird ein Sensibilisierungsbad von Rubrocyanin oder Kryptocyanin (siehe diese) angewendet.

In manchen Fällen empfiehlt es sich auch, die gewünschte gleichmäßige Empfindlichkeit durch passende Filterkombination herbeizuführen.

---

1) B. H. Caroll, Brit. Journ. of Photogr. 1927, S. 3466; K. Jacobsohn, Atelier des Photographen 1927, S. 51; Phot. Ind. 1928, S. 57.

2) Reinigung von Pyridin mittels Permanganat nach B. Caroll und B. Hubbard, Kinotechnik 1930, S. 477.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sensibilisierung in der Emulsion.

1 kg Halogensilbergelatineemulsion wird versetzt mit gleichen Teilen Pinachromviolett und Orthochrom, z. B. je 5—8 ccm Lösung 1 : 1000 [1]).

b) Kollodiumemulsion.

1 l Emulsion wird versetzt mit 100 ccm einer Mischung von 500 ccm Pinachromlösung 1 : 1000 und 100 ccm Pinacyanollösung 1 : 1000 [2]).

Sehr genaue Vorschriften zur Herstellung farbenempfindlicher Bromsilberkollodien für Zwecke der Autotypie und der Dreifarbenphotographie, sowie die Herstellung der Kollodiumemulsion selbst, wie sie in den Reproduktionsanstalten verwendet wird, samt Analysen der Handelsprodukte findet sich in Eder, „Die Photographie mit dem Kollodiumverfahren", III. Aufl., 1927, S. 267—280, samt den dazugehörigen sensitometrischen Messungen, S. 287.

1) A. v. Hübl, Die orthochromatische Photographie, S. 92, Wien 1919.
2) s. Anm. 1.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Siebentes Kapitel.

Die Verarbeitung sensibilisierter Schichten.

Die Entwicklung der farbenempfindlichen Emulsionen erfolgt mit denselben Hervorrufern wie bei den gewöhnlichen Emulsionen. Selbstverständlich wird man besonders bei hochsensibilisierten Schichten solche Entwickler bevorzugen, welche sehr klar arbeiten.

Dunkelkammer-Beleuchtung.

Für sensibilisierte Schichten kommen solche Lichtarten als Dunkelkammerbeleuchtung zur Verwendung, welche bei möglichst großer physiologischer Helligkeit eine möglichst geringe „Aktinität" gegenüber der betreffenden Schicht besitzen. Das Dunkelkammerlicht fällt durchaus nicht immer genau mit der Sensibilisierungslücke zusammen; Ausführliches hierüber in den Arbeiten von H. Arens und J. Eggert[1]), ferner im Abschnitt „Lichtfilter" dieses Bandes, S. 267, und im Band III dieses Handbuches.

Im allgemeinen werden Emulsionen, die für Gelbgrün und Grün sensibilisiert sind, bei rotem Licht, solche, die mit Isocyaninen oder Pinacyanol sensibilisiert sind, bei dunkelgrünem Licht verarbeitet. Infrarotempfindliche Schichten (Sensibilisierung mit Dicyanin oder Rubrocyanin bzw. Kryptocyanin) gestatten die Verwendung eines ziemlich hellen, grünen Lichtes, Schichten mit Allocyanin bzw. Neocyanin erfordern ein blaugrünes Licht, welches mittels eines Zusatzfilters aus Berliner Blau[2]) von den infraroten Strahlen von 7000 bis 10 000 A.E. völlig gereinigt ist[3]).

Die panchromatischen Emulsionen des Handels besitzen fast alle im Blaugrün ein Minimum. Das Licht dieser Wellenlänge besitzt eine hohe physiologische Wirksamkeit. Aus diesem Grunde ist für diese dunkelgrünes Licht anzuwenden[4]).

---

1) H. Arens und J. Eggert, Zeitschr. f. wiss. Photographie **24**, 230 (1926).
2) Herstellung: A. v. Hübl, Phot. Korr. 1928, S. 265.
3) Nach Versuchen des Verfassers mit W. Zeh.
4) Näheres siehe Abschnitt „Lichtfilter" dieses Bandes S. 271.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Desensibilisierung.

In jedem Fall zweckmäßig und bequem ist für hoch sensibilisierte, speziell panchromatische Schichten die Anwendung der Desensibilisierung. Über die Arbeitsweise kann im Rahmen dieses Abschnittes nur das Wichtigste gesagt werden. Bezüglich ausführlicher Angaben muß auf die spezielle Literatur, vor allem den Abschnitt „Desensibilisierung“ dieses Bandes verwiesen werden.

Die Platten oder Films werden 2—3 Minuten in einer Lösung von Pinakryptolgrün 1 : 10 000 oder Pinakryptolgelb 1 : 3000 in voller Dunkelheit oder bei der für das betreffende Material sicheren Beleuchtung gebadet. Die Entwicklung kann dann bei ziemlich hellem gelbrotem Licht (bei orthochromatischen Schichten) bzw. hellgrünem Licht (bei panchromatischen Schichten) vorgenommen werden.

Bisweilen wird an Stelle der Pina-Desensibilisatoren der Farbstoff Basischer Scharlach N[1]) verwendet. Dieser Farbstoff ist ein Gemisch von Chrysoidin und Safranin. Seine desensibilisierende Wirkung ist zwar viel geringer als die der genannten Desensibilisatoren, jedoch für viele Fälle ausreichend. Außerdem ist der Farbstoff ein wohlfeiles technisches Produkt. Er wird zur Zeit von einigen Entwicklungsanstalten verwendet zur Desensibilisierung von panchromatischem Kinofilm; die Entwicklung muß allerdings bei Grünfiltern geringerer Helligkeit vorgenommen werden. Ein Nachteil ist die starke Anfärbung der Schicht, welche durch das Auswässern nicht vollständig verschwindet.

Vorschrift[2]): 0,02 g Basischer Scharlach N
5 g Kaliumbromid
1000 ccm Wasser.

Badedauer: 3 Minuten. Spülbad: Wasser.

Die Entwicklungsgeschwindigkeit wird bei Anwendung der Desensibilisierung etwas vermindert; es ist daher zweckmäßig bzw. notwendig, die Entwicklungsdauer um 20—30 % zu verlängern.

Unter diesen Verhältnissen tritt, wie von mehreren Autoren dargetan, ein praktisch ins Gewicht fallender Verlust an Schwellenwert nicht ein. Die Verminderung des Schwellenwertes beträgt bei einer um 30 % verlängerten Entwicklung höchstens 4—5° Eder-Hecht. Dieser geringe Verlust fällt in das Gebiet der „leeren Gradation“; für die Praxis ist er ohne Einfluß.

---

1) F. M. Hamer, The Photogr. Journ. 1930, S. 436.
2) Kinotechnik 1928, S. 106.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wohl zu beachten ist jedoch, daß desensibilisierte Schichten beträchtlich „zurückgehen", wenn sie vor der Entwicklung längere Zeit rotem Licht ausgesetzt werden, welches von den infraroten Strahlen nicht gereinigt ist.

Schichten, die bereits im Entwickler befindlich sind, werden durch infrarotes Licht nicht abgeschwächt. Ebensowenig tritt Abschwächung durch Einwirkung von grünem Licht ein.

Literatur: Lüppo-Cramer, Über Bildzerstörung bei der Hellichtentwicklung[1]); H. Dürr[2]) mehrere Arbeiten; vgl. auch Lüppo-Cramer, Der Herscheleffekt in der Praxis.

Eine umfangreiche Sammlung von Literatur findet sich im Abschnitt „Desensibilisierung" dieses Bandes.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau und Mitteil. 1929, S. 441ff.; dieser Band, S. 306 u. f.; Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1928, S. 142ff.; Das Atelier des Photographen 1928, Heft 3, S. 38.

2) H. Dürr, Photofreund X Nr. 23, S. 440 (1930); Photofreund XI Nr. 5, S. 82 (1931); Photofreund XI Nr. 8, S. 137 (1931); Agfa-Veröffentlichungen Band II, S. 64 (1931).

Achtes Kapitel.

Die Übersensibilisierung.

A. Der Begriff der Übersensibilisierung.

Unter Übersensibilisierung, auch mit „Hypersensibilisierung“ und „Ultrasensibilisierung“ bezeichnet[1]), versteht man ein Verfahren, durch welches die Empfindlichkeit fertiger Emulsionsschichten für einen bestimmten Spektralbereich, oder aber für „weißes“ Licht unter Verzicht auf die Forderung nach Haltbarkeit auf das höchstmögliche Maß gesteigert wird. P. Guilleminot[2]) unterscheidet zwischen Hypersensibilisierung und Ultrasensibilisierung insofern, als unter der ersteren die Sensibilisierung mit Farbstoffen allein verstanden werden soll; von Ultrasensibilisierung soll dann gesprochen werden, wenn „dem Farbstoff noch ein gewisses Quantum von Silbersalzen beigegeben wird.“ Zweckmäßiger erscheint jedoch, eine Unterscheidung zu treffen einerseits nach der Nachbehandlung von nicht sensibilisierten Schichten, welche eine Farbenempfindlichkeit erst in dem Übersensibilisierungsprozeß erhalten, andererseits nach bereits farbenempfindlichen Schichten, deren Farbenempfindlichkeit durch die Übersensibilisierung auf den höchsten Grad gesteigert wird. Natürlich gibt es auch Fälle, welche beide Möglichkeiten einbeziehen, so können z. B. Schichten, welche von Haus aus nur gelbgrünempfindlich sind, durch den Übersensibilisierungsprozeß für alle Farben empfindlich gemacht werden.

Die Übersensibilisierung ist gekennzeichnet durch die Verwendung eines „chemischen“ Sensibilisators (Akzeptors). Diese Akzeptoren vermögen, wie eingangs erwähnt, die Wirkung der optischen Sensibilisatoren außerordentlich zu steigern. Wenn die Schicht nicht von vornherein farbenempfindlich war, muß gleichzeitig oder auch vorher ein optischer Sensibilisator zur Wirkung gelangen. Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß eine Übersensibilisierung in bezug

1) In der Originalliteratur suche man unter allen drei Bezeichnungen!

2) P. Guilleminot, Revue française de Photographie et de Cinématographie 1927, T. 8, Nr. 181; Die Kinotechnik 1927, S. 378.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

auf die Blauempfindlichkeit („Eigenempfindlichkeit")[1]) nur in ganz untergeordnetem Maße erzielt werden kann. Alle derzeitigen Verfahren der Übersensibilisierung beruhen darauf, daß die Schichten für langwelliges Licht (Gelb, Rot, Dunkelrot) so empfindlich wie möglich gemacht werden. Solche („warme") Lichtquellen sind: Petroleum- und Kerzenlicht, Nitralicht, Effektenkohlenlicht, Gasglühlicht. Weiterhin sind gewisse Fixsterne, ferner das Tageslicht am späten Abend reich an langwelligen Strahlen.

Ein Verfahren, die Blauempfindlichkeit in ähnlich hohem Maße zu erhöhen, wie z. B. die Rotempfindlichkeit, existiert bis jetzt nicht.

Aus diesem Grunde sind die Verfahren zur Übersensibilisierung nur da von Wert, wo es sich um Aufnahmen bei Licht mit einem hohen Gehalt an langwelligen Strahlen handelt. In den letzten Jahren ist die Übersensibilisierung für die Herstellung von Aufnahmen bei künstlichem Licht, vor allem in der Filmtechnik, von großer Bedeutung geworden. Im einzelnen sind zu erwähnen: Aufnahmen von Straßenszenen bei Nacht, Bühnenbilder, Farbenfilmverfahren; weiterhin astronomische und wissenschaftliche Spektralaufnahmen, Temperaturphotographie. Auch die herstellende Industrie hat die Bedeutung für die Kinematographie erkannt und liefert übersensibilisierte Kinofilme mit einer Haltbarkeit von mehreren Wochen. So stellt die I.-G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa) den „Superpan"-Film her, welcher für alle Farben bis zu einer Wellenlänge von 7300 A.E. (also bis Dunkelrot) sensibilisiert ist; seine Empfindlichkeit für Nitralicht beträgt das 2—3fache des gewöhnlichen höchstempfindlichen panchromatischen Films. Der „Superpan S" ist 3—4mal empfindlicher als der gewöhnliche panchromatische Film und ist ca. 3 Tage haltbar. Zeiss-Ikon stellt einen hochorthochromatischen „Nox"-Film her. Der Superpan ist das zur Zeit für künstliches Licht überhaupt empfindlichste[2]) Material.

B. Allgemeines über die Übersensibilisierung.

Jede Emulsionsschicht des Handels enthält von der Herstellung her eine kleine Menge von Alkalibromid oder Ammoniumbromid, welches (wie im Kapitel 3 ausgeführt) der Sensibilisierung entgegenwirkt, aber wegen der Forderung nach Haltbarkeit nicht fehlen darf. Aus diesem Grunde wird die Farbenempfindlichkeit einer z. B. mit

---

1) Vgl. Kapitel 5.
2) Film für Alle, 1930, S. 132; dort wird angegeben: ca. 32° Scheiner.

Erythrosin oder Pinacyanol sensibilisierten Schicht schon durch kurzes Waschen in Wasser erheblich gesteigert[1]), da der größte Teil der Halogensalze schon nach wenigen Minuten aus der Emulsionsschicht herausdiffundiert ist. Das Waschen einer sensibilisierten Schicht in Wasser kann als der einfachste Fall der Übersensibilisierung betrachtet werden. Die Empfindlichkeit nicht sensibilisierter Schichten wird durch Waschen kaum erhöht.

Durch Zusatz einer kleinen Menge eines löslichen Silbersalzes zum Wasser wird die Entfernung der Halogensalze beschleunigt bzw. eine vollständige, da die Silberionen mit den noch vorhandenen Bromionen (und Chlorionen) unter Bildung von Halogensilber reagieren.

Wird schließlich dem Bade noch eine gewisse Menge Alkali zugesetzt, das, wie im Abschnitt 1 erwähnt, ebenfalls als Akzeptor wirkt, so wird der Grad der Übersensibilisierung weiter gesteigert, — Fast immer dient Ammoniak als Alkali. Über die spezielle Wirkung des Ammoniaks: Eder, Jahrb. f. Photographie 1921—1927, S. 623; 1928, S. 611.

Aus der Unzahl der veröffentlichten Vorschriften sollen im speziellen Teil nur einige charakteristische gegeben werden.

Für die Auswahl des Rezeptes sind einige allgemeine Tatsachen zu berücksichtigen.

1. Für die Übersensibilisierung gelten allgemein die Gesetzmäßigkeiten, welche für die Sensibilisierung im Kapitel 3 angeführt wurden.

2. Das Übersensibilisierungsbad kann um so reicher an Akzeptoren sein, je weniger empfindlich und je klarer die Schicht von Hause aus ist.

3. Der Effekt der Übersensibilisierung ist um so größer, je reicher die Schicht ursprünglich an Alkalihalogeniden war und je niedriger der P_h-Wert (je größer die Azidität) war. — Aus letzterem Grunde lassen sich allgemein Kochemulsionen besser übersensibilisieren als Ammoniakemulsionen[2]).

Die Trocknung nach dem Übersensibilisieren hat tunlichst schnell zu erfolgen. Mißerfolge sind in den meisten Fällen einer zu langsamen Trocknung zuzuschreiben.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1916, S. 79, S. 111.

2) K. Jacobsohn, Zeitschr. f. wiss. Photographie, Bd. 27, S. 22 (1930); K. Jacobsohn, Theorie und Praxis der Übersensibilisierung (Union Deutsche Verlagsgesellschaft), S. 34.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

C. Vorschriften für die Übersensibilisierung.

Vorbemerkung: Bei allen Vorschriften wird nach der Übersensibilisierung 1—2 Minuten in kaltem Wasser (14—18° C) gespült, sofern kein besonderes Spülbad angegeben ist.

Über die Gefährlichkeit alter ammoniakalischer Silberlösungen s. S. 212, Anm. 2.

I. Für nicht panchromatische Handelsplatten.

a) Silberlösung: 20 g Silbernitrat, 40 ccm dest. Wasser, 40 ccm Ammoniak (konz.), dest. Wasser bis auf 1000 ccm.

Badelösung: 13 ccm Pinaverdol 1 : 1000, 27 ccm Pinachromviolett 1 : 1000, 13 ccm Silberlösung, 150 ccm Methanol (Methylalkohol), Wasser bis auf 1000 ccm.

Badedauer: 15 Minuten; Temperatur: nicht über 15° C.

Literatur: Kinotechnik 1928, S. 105 (nach E. J. Wall).

b) Silberlösung: 2 g Chlorsilber[1]) (frisch gefällt)[2]). Ammoniak bis zur Lösung; Wasser bis auf 100 ccm.

Badelösung: 400 ccm Wasser, 400 ccm Alkohol (90 proz.), 40 ccm alkoholische Lösung des Sensibilisators (1 : 1000), 100 ccm Silberlösung.

Dieses Verfahren ist bei Verwendung einer feinkörnigen Rohemulsion für fast alle Sensibilisatoren geeignet, speziell für: Pinachrom, Pinaverdol, Pinacyanol, Pinaflavol, Orthochrom (Höchst); Olochrom, Chlorochrom, Erythrochrom (Calzavara).

Literatur: P. Guilleminot: Revue Française de Photographie 1927, S. 190; Phot. Chronik 1927, S. 309.

II. Für orthochromatische und panchromatische Platten des Handels.

a) Badelösung: 250 ccm Alkohol, 750 ccm Wasser, 30 ccm Ammoniak (konz.).

Badedauer: 4 Minuten; Temperatur: 18° C.

Literatur: Eder, Jahrbuch f. Phot. 1921—1927, S. 625 (nach A. Carrara).

b) Silberlösung: 20 g Silbernitrat, 500 ccm Ammoniak (konz.), Wasser bis auf 1000 ccm.

---

1) Nach Untersuchungen des Verfassers kann in allen Übersensibilisierungsvorschriften mit dem gleichen Erfolg und viel bequemer an Stelle des Chlorsilbers die äquivalente Menge von Silbernitrat genommen werden. Statt 1 g Chlorsilber sind zu verwenden: 1,18 g Silbernitrat.

2) Zusatz des Verfassers.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Badelösung: 100 ccm Silberlösung, 900 ccm Wasser.
Badedauer: 3 Minuten.
Spülbad: Methanol (Methylalkohol); 2 mal je 30 Sekunden spülen.
Trocknung: innerhalb 2 Stunden.
Die „Silberung" ist nicht stark; die Haltbarkeit soll daher mehrere Wochen betragen.
Literatur: Kinotechnik 1928, S. 106.

c) Silberlösung: 1 g Silbernitrat, 20 ccm Wasser, Ammoniak bis zur Lösung des entstandenen Silberoxyds.
Badelösung: 150 ccm Wasser, 3 ccm Pinacyanol (oder Pantochrom) 1:2000, 1 ccm Silberlösung.
Badedauer: 10 Minuten; Temperatur: nicht über 15° C.
Das Verfahren soll sich besonders für Autochromplatten eignen.
Literatur: A. Ninck, Eders Jahrbuch 1921—1927, S. 625.
Von J. M. Eder[1]) sind ähnliche Verfahren schon sehr früh vorgeschlagen worden. Die neuen Vorschriften sind daher lediglich als Varianten zu betrachten.

d) Badelösung: 100 ccm Wasser, bis zu 4 ccm 25 proz. Ammoniak.
Badedauer: 3 Minuten; Temperatur: 15° C.
Literatur: K. Jacobsohn, Phot. Ind. 1928, S. 60.

e) Badelösung: 35 ccm Ammoniak, 250 ccm Alkohol, Wasser bis auf 1000 ccm.
Badedauer: 4 Minuten; Temperatur: 18° C.
Literatur: Kinotechnik 1928, S. 105 (nach S. M. Burka).

III. Für nichtsensibilisierten Kinofilm.

Silberlösung: 0,8 g Chlorsilber[2]) in 100 ccm Ammoniak[3]).
Badelösung: 500 ccm Wasser, 250 ccm Alkohol, 7 ccm Pinachromviolett 1:1000, 7 ccm Pinachrom 1:1000, 22,5 ccm Silberlösung.
Badedauer: 3 Minuten; Temperatur: 15° C.
Spülbad: 3 Teile Wasser, 1 Teil Alkohol (2 Minuten spülen).
Literatur: Filmtechnik 1928, S. 21 (nach K. Jacobsohn).

---

1) J. M. Eder, Die Photographie mit Bromsilbergelatine, S. 177 (5. Aufl.), 1903.
2) Vgl. den Hinweis auf die Verwendung von Silbernitrat an Stelle des Chlorsilbers auf S. 229, Anm. 1.
3) Etwa 3 proz. (Zusatz des Verfassers).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

IV. Für panchromatischen Film des Handels.

Silberlösung: 0,6 g Chlorsilber[1]) in 100 cm Ammoniak[2]).
Badelösung: 500 ccm Wasser, 20 ccm Silberlösung.
Badedauer: 3 Minuten; Temperatur: 15° C.
Spülbad: 3 Teile Wasser, 1 Teil Alkohol (2 Minuten spülen).
Literatur: Filmtechnik 1928, S. 22.

V. Für Infrarotplatten.

Badelösung[3]): 100 ccm dest. Wasser, 5 ccm konz. Ammoniak.
Badedauer: 45 Sekunden; Temperatur: 12° C.

Eine Methode, welche neue Momente in das Gebiet der Übersensibilisierung hineinbringen will, ist von U. Schmieschek[4]) angegeben. Der Autor fand, daß die Übersensibilisierung von dem Anion des verwendeten Silbersalzes unabhängig ist, daß dagegen Haltbarkeit und Schleier vom Anion weitgehend abhängig sind. So sollen durch Anwendung von Silberwolframat und Silbermolybdat Schichten von besserer Haltbarkeit resultieren als bei Anwendung von Silbernitrat. Weiterhin fordert er (im Gegensatz zu den durch die bisherigen Methoden bedingten Anschauungen) die Anwesenheit einer reduzierenden Verbindung. Die Reaktion des Bades — sauer oder alkalisch — soll ohne Bedeutung sein. Das Ammoniak z. B. soll weniger als Base, sondern vielmehr als Reduktionsmittel wirken. Ein Beweis für diese Anschauung soll die Übersensibilisierung durch Wasserstoff-Peroxyd sein. Schmieschek fordert die Anwesenheit eines Schwermetallions und von Reduktionsmitteln, wie z. B. Wasserstoffperoxyd mit oder ohne Ammoniak im Übersensibilisierungsbad.

Folgende drei Ausführungsbeispiele[5]) werden gegeben:

Beispiel 1.

Man fällt 8 ccm einer 1 proz. Silbernitratlösung mit Kalilauge, wäscht den Niederschlag gut aus und versetzt ihn mit 2 ccm einer

---

1) Siehe Fußnote 1, S. 229.
2) Siehe Fußnote 3, S. 230.
3) Brit. Journ. of Photogr. 1926, S. 751.
4) DRP. 504 457; Anmeldung D 59 212 IVb/57b; Phot. Ind. 1930, S. 157; Kinotechnik 1930, S. 340; Phot. Chronik 1930, S. 249. Ausführliche Arbeit im Jahrbuch 1930 der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt U. Schmieschek, Neue Wege zur Steigerung der Lichtempfindlichkeit von photographischen Emulsionen. Siehe auch: F. Leiber, Das Atelier des Photographen 1930, S. 42; Phot. Rundschau 1930, S. 105, S. 326.
5) Im D. R. P. 504 457.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

25 proz. Ammoniaklösung, wodurch er in Lösung geht. Die Lösung versetzt man mit Natriumbisulfit bis zur deutlich sauren Reaktion gegen Lackmus. Dann füllt man auf 400 ccm auf und badet darin 4 panchromatische Platten des Handels bei 18° C. 5 Minuten lang. Darauf wässert man 10 Minuten in destilliertem Wasser und trocknet rasch im leichterwärmten Luftstrom.

Beispiel 2.

Man versetzt 8 ccm einer 1 proz. Silbernitratlösung mit Natriumwolframat im Überschuß, erwärmt leicht, bis sich der zunächst gelbliche Niederschlag mit blaßgelber Farbe gut abgesetzt hat. Dann dekantiert man mehrere Male und versetzt den Silberwolframniederschlag mit soviel Ammoniak, daß er in Lösung geht. Diese Lösung versetzt man mit Natriumbisulfit bis zur deutlich sauren Reaktion gegen Lackmus. Dann füllt man auf 400 ccm auf und badet darin z. B. 4 panchromatische Platten des Handels bei 18° C 5 Minuten lang. Darauf wässert man 10 Minuten in destilliertem Wasser und trocknet rasch im leicht erwärmten Luftstrom.

Beispiel 3.

Man badet eine geeignete panchromatische Platte bei Zimmertemperatur 5 Minuten lang in folgender Lösung:

100 ccm dest. Wasser,
2,5 „ einer 1 proz. Silbernitratlösung,
0,5 „ einer 33 proz. Perhydrollösung.

Man wässert einige Minuten in destilliertem Wasser und trocknet rasch im leicht erwärmten Luftstrom.

Einfacher ist folgende Vorschrift[1]):

400 ccm dest. Wasser
1 „ Ammoniak, 25 proz.
1 „ Wasserstoffperoxyd
0,1 „ Silberwolframat.

Baden und Wässern wie unter Beispiel 3.

Über den Wert der neuen Methode gegenüber den alten Sensibilisierungsverfahren, sowie über den Reaktionsmechanismus, wie ihn Schmieschek annimmt, ist in der Literatur eine Diskussion noch nicht entstanden. F. Leiber[2]) hält das Verfahren für die praktische Photographie für bedeutungsvoll.

---

1) Das Atelier des Photographen 1930, S. 44.
2) F. Leiber, Das Atelier des Photographen 1930, S. 44ff.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

D. Haltbarkeit und Verarbeitung von übersensibilisierten Schichten.

In Beziehung auf die Haltbarkeit verhalten sich die verschiedenen Emulsionen des Handels ziemlich verschieden. Im allgemeinen beträgt die Haltbarkeit von panchromatisch-höchstempfindlichen übersensibilisierten Schichten nicht mehr als 2—3 Tage. Zur Erzielung dieser Haltbarkeit ist eine schnelle und vollständige Trocknung durchaus notwendig.

Für die Entwicklung übersensibilisierter Schichten gilt das in Kapitel 7 angegebene. Die Anwendung der Desensibilisierung ist in jedem Falle zweckmäßig.

E. Leistungen der Übersensibilisierung.

Über den Zuwachs an Empfindlichkeit durch die Übersensibilisierung lassen sich bei der großen Verschiedenheit der im Handel befindlichen Emulsionen keine allgemeinen Zahlen geben. Höchstempfindliche panchromatische Emulsionen des Handels erhalten durch Übersensibilisieren gegen Nitralicht[1]) die 2—3fache, gegen Magnesiumlicht die zweifache Empfindlichkeit. Bei weniger empfindlichen Emulsionen ist die relative Steigerung der Empfindlichkeit eine wesentlich höhere. So können Emulsionen, wie sie z. B. für Kinepositivfilm benutzt werden, durch panchromatische Übersensibilisierung in ihrer Empfindlichkeit gegen Nitralicht leicht auf das Zehnfache[2]) gesteigert werden. Da, wie mehrfach ausgeführt, feinkörnige Emulsionen der Sensibilisierung und Übersensibilisierung viel leichter zugänglich sind als gröberkörnige, kann es vorkommen, daß durch ein und dasselbe Übersensibilisierungsverfahren die eine Emulsion z. B. 16 mal, eine andere nur 4 mal empfindlicher gegenüber der Uremulsion wird.

Auch die Natur des Sensibilisierungsfarbstoffs ist von Einfluß auf den Grad der Empfindlichkeitssteigerung durch die Übersensibilisierung, ferner auf die Klarheit der Schicht. Über die besondere Eignung von Farbstoffen für die Übersensibilisierung gibt es in der Literatur noch keine zusammenhängenden Arbeiten; die Auswahl des Sensibilisators für eine bestimmte Emulsion kann daher nur auf Grund des Versuches erfolgen.

Die praktische Bedeutung der Übersensibilisierung ist eine recht beträchtliche geworden.

---

1) Nach Versuchen des Verfassers.
2) Nach Versuchen des Verfassers.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Luftaufnahmen (besonders aus schnell bewegten Luftfahrzeugen) sind durch Anwendung von Schichten, die unmittelbar vor dem Flug übersensibilisiert werden, in Verbindung mit strengen Filtern, z. B. Rotfilter, in ihren Leistungen verbessert worden bzw. erst möglich geworden.

Medizinische Kinoaufnahmen sind durch Verwendung übersensibilisierter panchromatischer Films in hohem Maße gefördert worden.

In der Mehrfarbenphotographie gestatten übersensibilisierte panchromatische Films die Herstellung von Atelieraufnahmen bei künstlichen Lichtquellen.

Für viele wissenschaftliche Zwecke, bei denen der Experimentator mit sehr geringen Lichtmengen zu tun hat, ist die Übersensibilisierung ein notwendiger Arbeitsvorgang.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Erläuterungen zu Abb. 1 (Seite 216).

Das Schema soll lediglich zeigen, in welcher Weise die Sensibilisierung gegenüber der Absorption bei einigen typischen Farbstoffen verschoben wird. Es gibt kein Maß für die Güte des Sensibilisators.

Erläuterungen zu den Tafeln 1 und 2 (Seite 236—241).

Emulsion: auf Tafel 1 Agfa-Röntgenplatten; auf Tafel 2 Agfa-Positivplatten.

Sensibilisierung: durch Baden bei der für jeden Farbstoff günstigsten Konzentration (siehe unter „Sensibilisierungsvorschriften").

Spektrograph: „Gitter-Spektrograph für Chemiker" mit Stufenspalt und Rowland-Gitter (Carl Zeiss, Jena).

Lichtquelle: Nitra-Lampe (100 Watt).

Belichtung: die Röntgenplatten ½ Min., die Positivplatten 2 Min. unter Vorschaltung einer Mattscheibe. — Für Rubrocyanin und Agfa-Farbstoff Nr. 730 ist die 30fache, für Allocyanin die 120fache Lichtmenge (Intensität mal Zeit) als bei den übrigen Farbstoffen genommen. Zwecks Zurückhaltung des „Blau zweiter Ordnung" ist bei Rubrocyanin, Agfa-Farbstoff Nr. 730 und Allocyanin die Aufnahme hinter Agfa-Gelbfilter Nr. 5 (für Röntgenplatten) bzw. Agfa-Gelbfilter Nr. 4 (für Positivplatten) erfolgt.

Erläuterungen zu Tafel 3 (Seite 242).

Abb. 20. Spektrum, aufgenommen auf Pinachromplatte.

Abb. 21. Wie 20, unter Vorschaltung einer Küvette mit einer verdünnten wässerigen Lösung von Erythrosinnatrium.

Abb. 22. Wie 20, unter Vorschaltung einer Küvette mit einer Suspension von Silbererythrosinat in verdünnter Gelatinelösung. — Das Maximum der Absorption des Silbererythrosinats liegt bei ca. 5500 A. E., entspricht also nahe dem Maximum der Sensibilisierung von Erythrosin.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

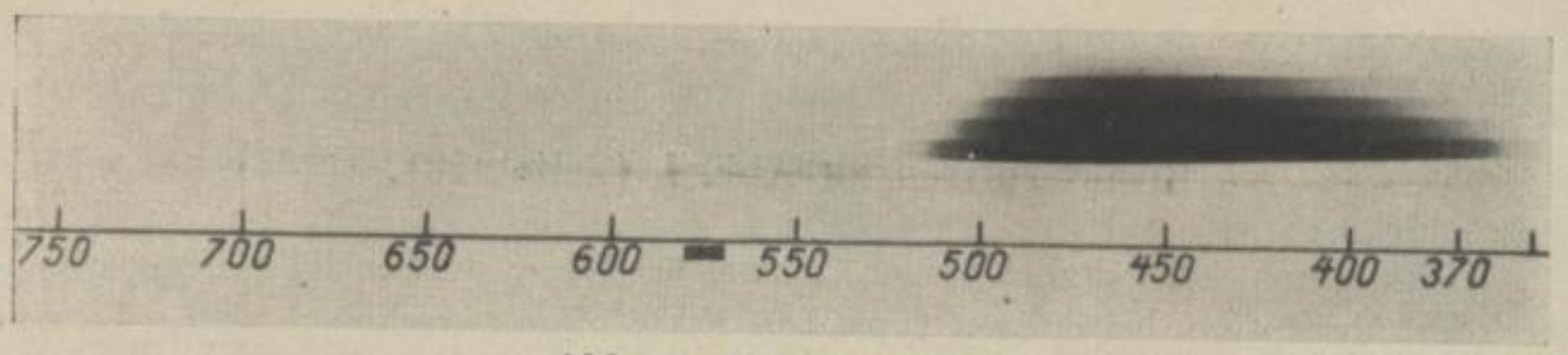


Abb. 2. Unsensibilisiert.

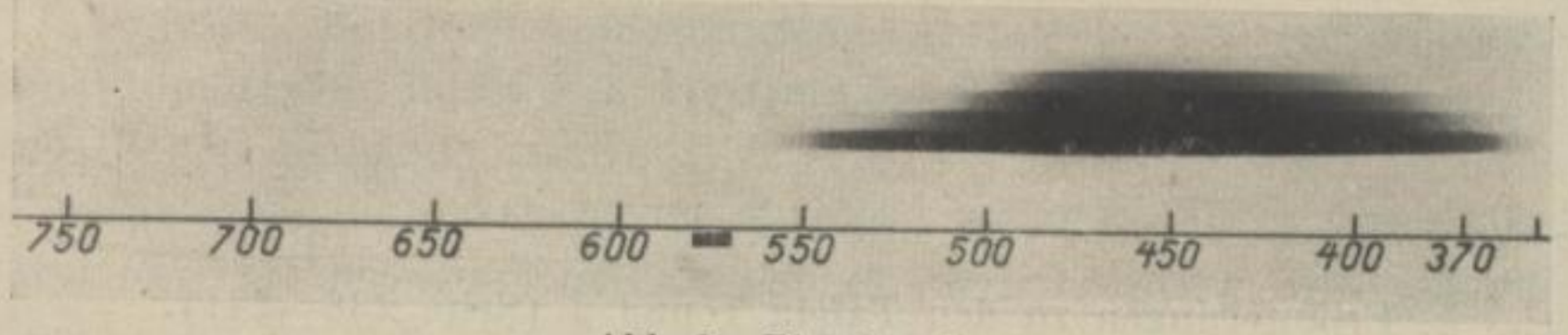


Abb. 3. Pinaflavol.

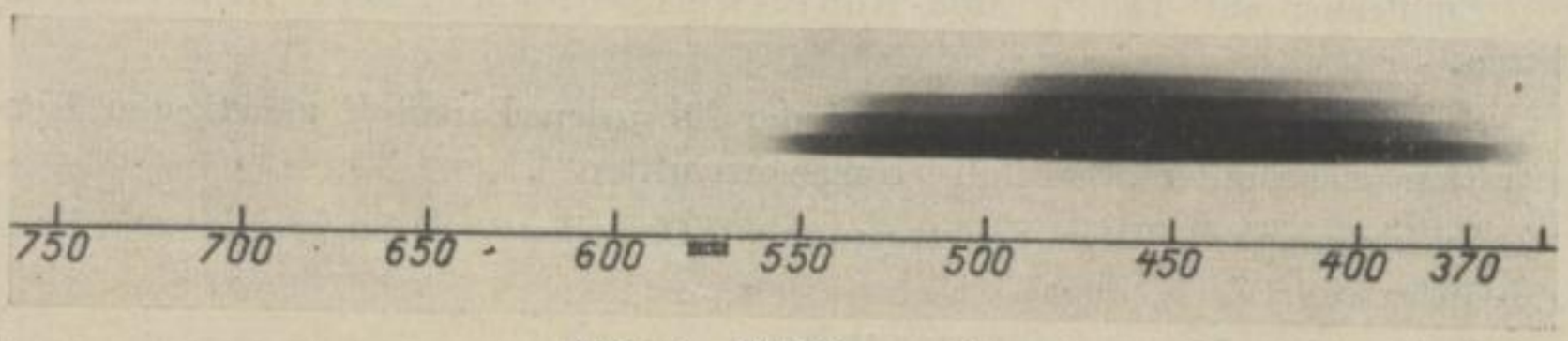


Abb. 4. Thioisocyanin.

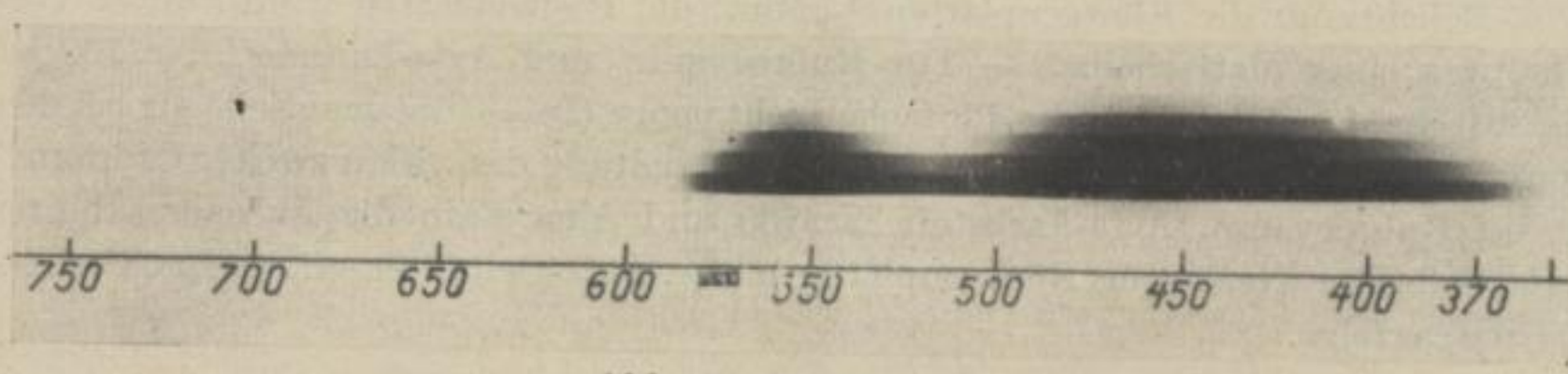


Abb. 5. Erythrosin.

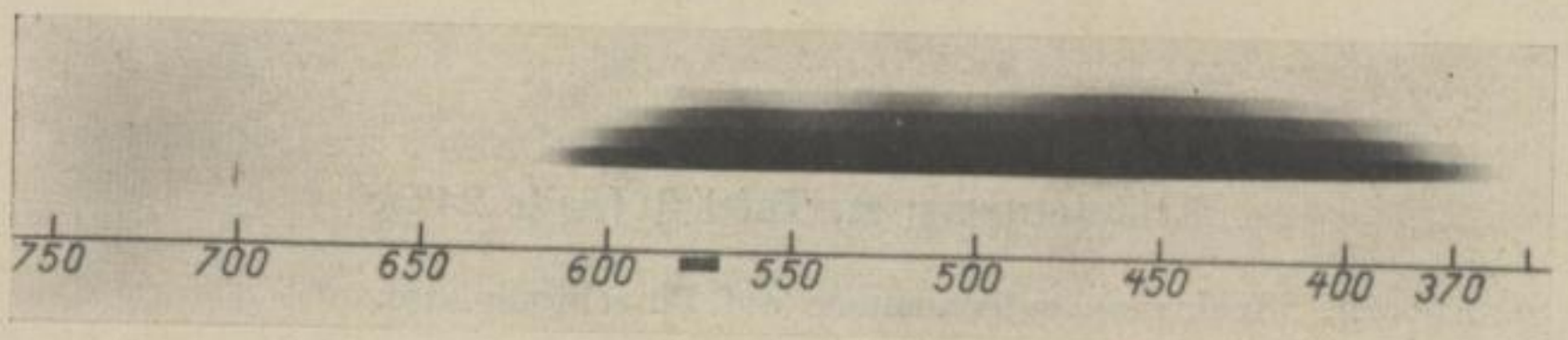


Abb. 6. Äthylrot.

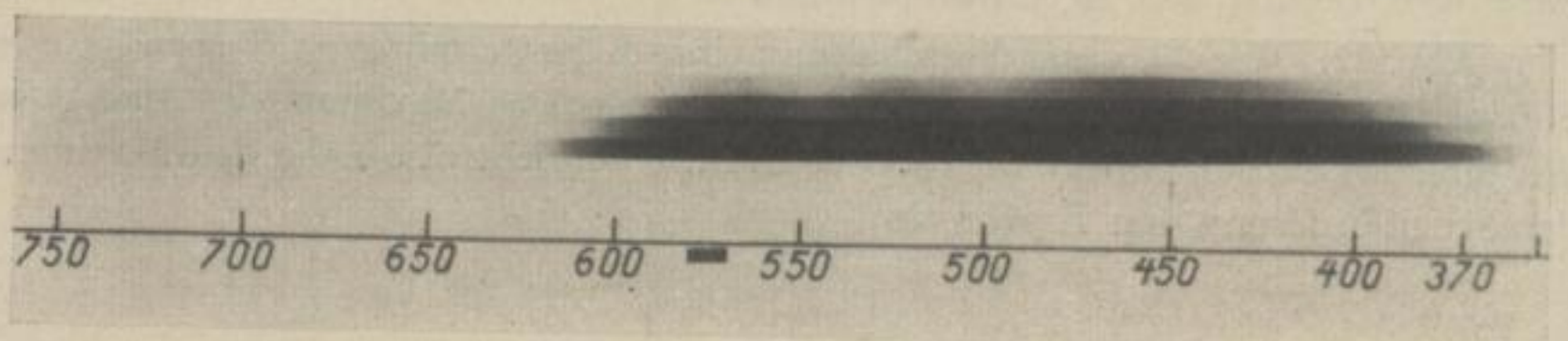


Abb. 7. Pinaverdol.

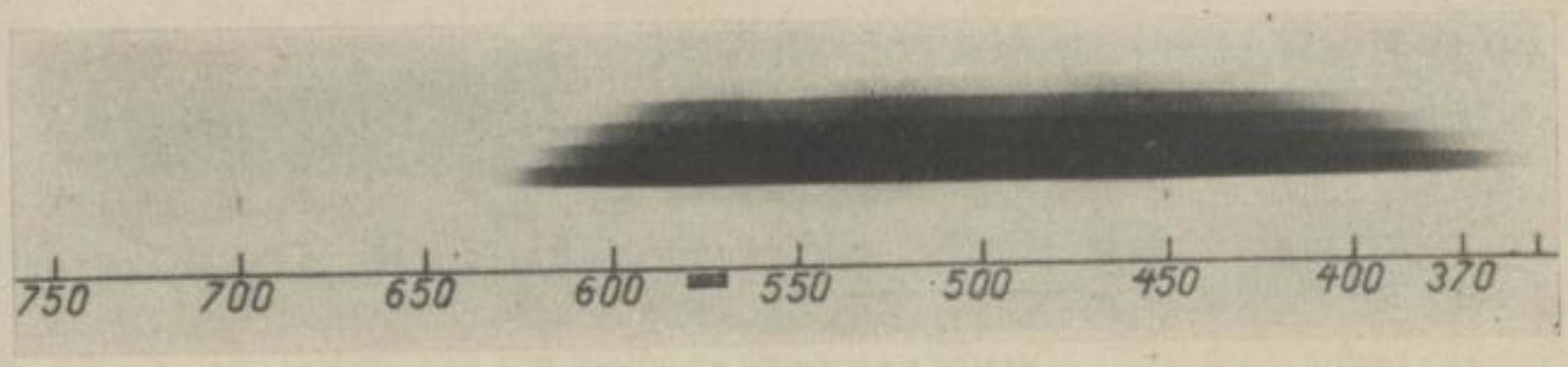


Abb. 8. Orthochrom.

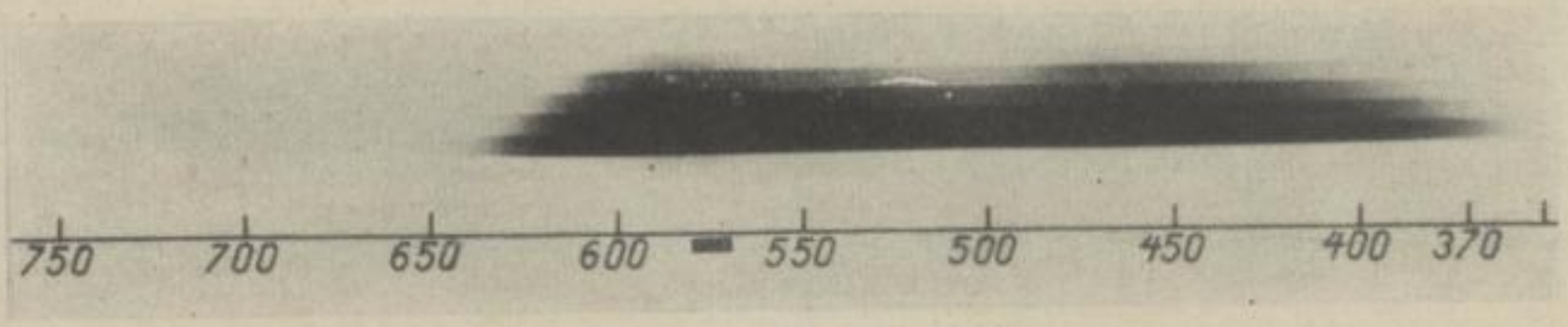


Abb. 9. Thiazolpurpur.

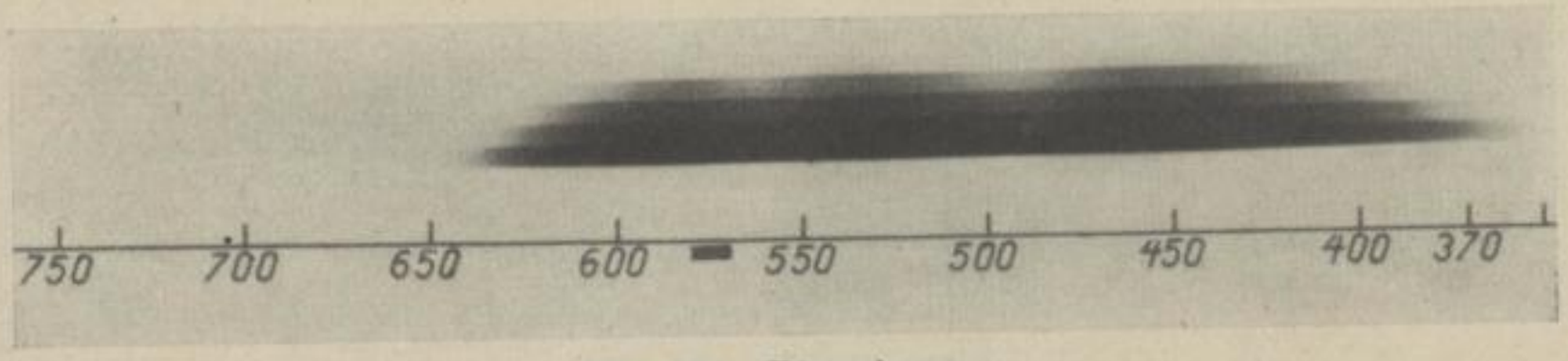


Abb. 10. Pinachrom.

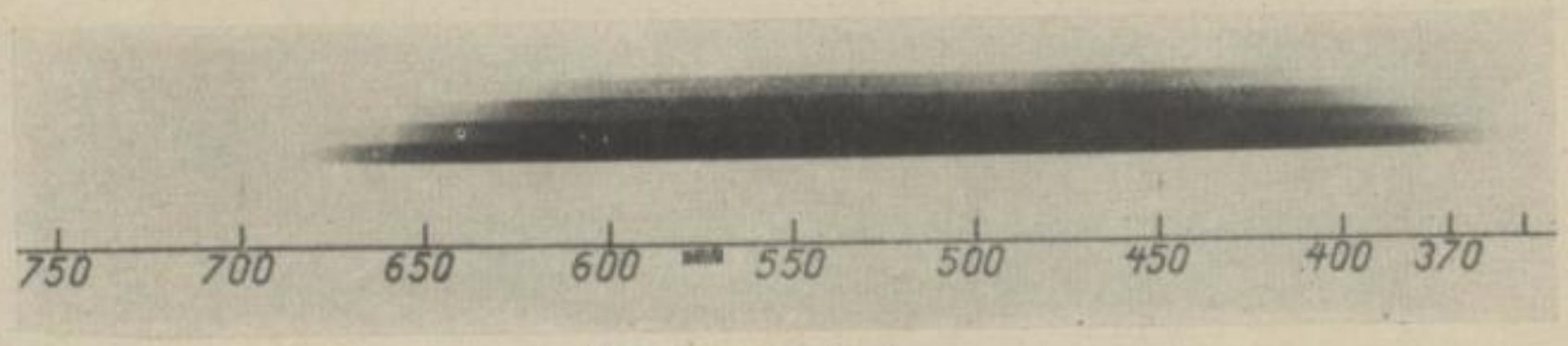


Abb. 11. Pantochrom.

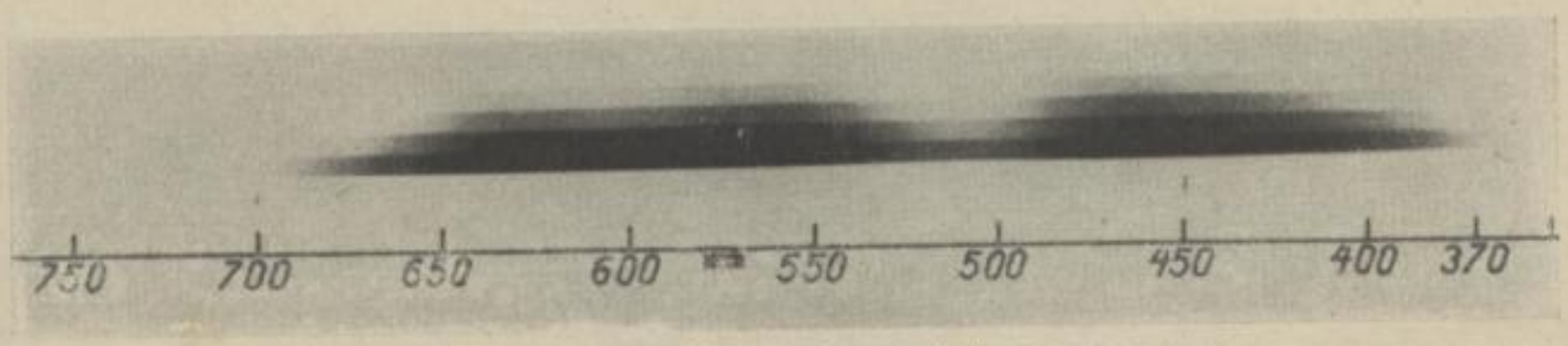


Abb. 12. Pinachromviolett.

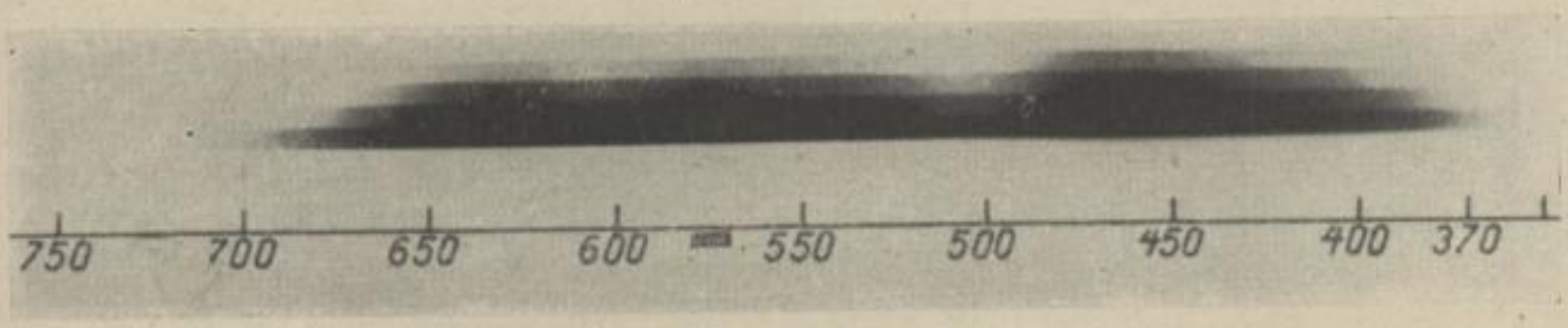


Abb. 13. Pinacyanol.

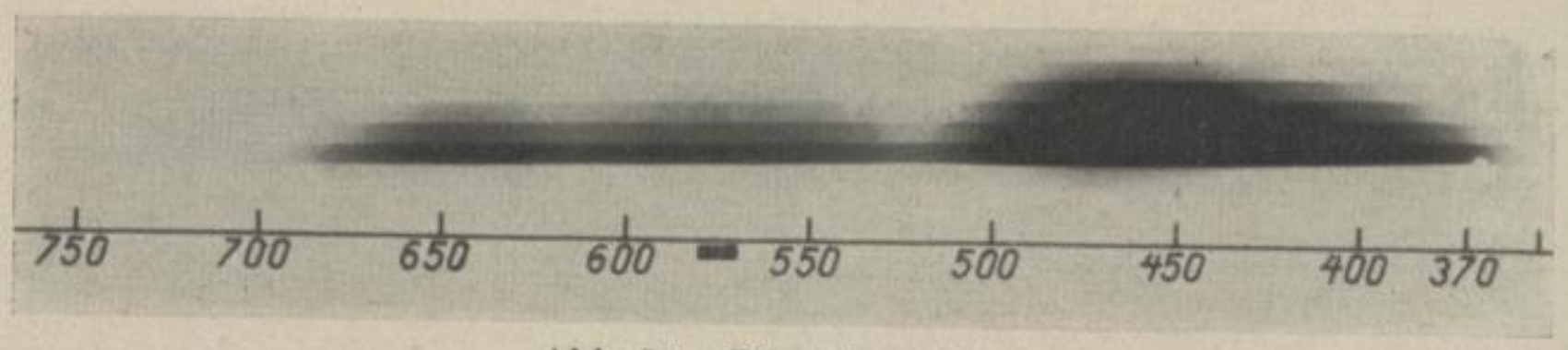


Abb. 14. Pinachromblau.

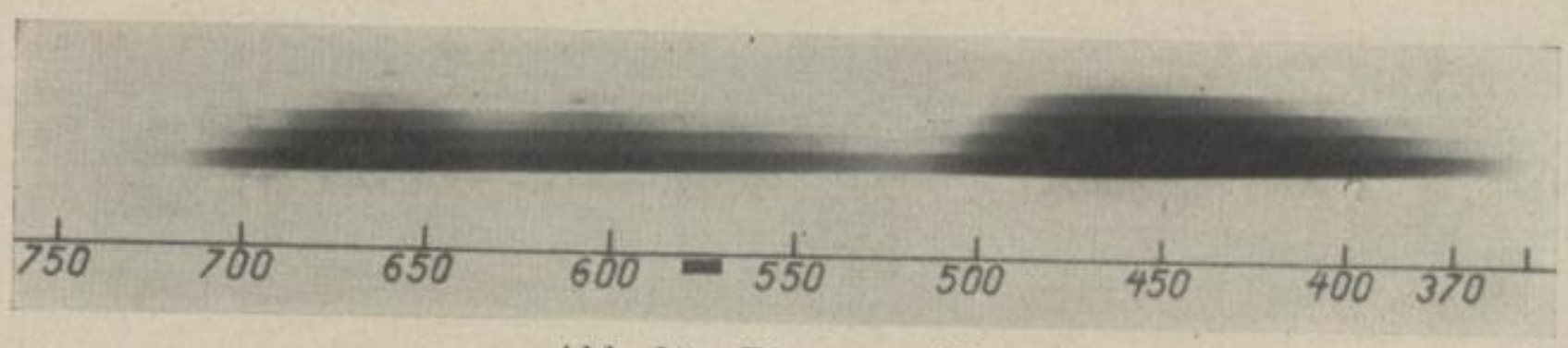


Abb. 15. Pinacyanolblau.

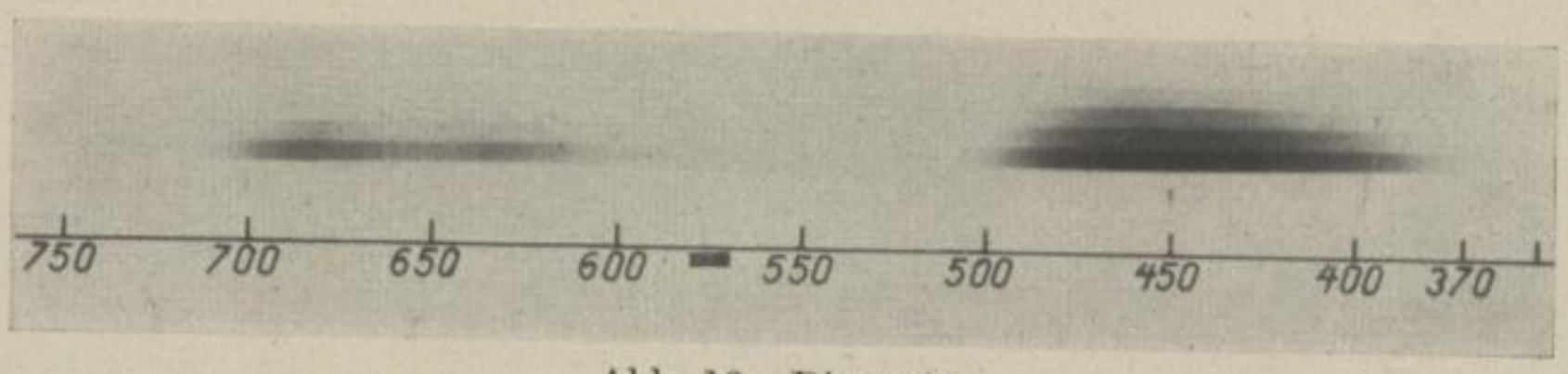


Abb. 16. Dicyanin.

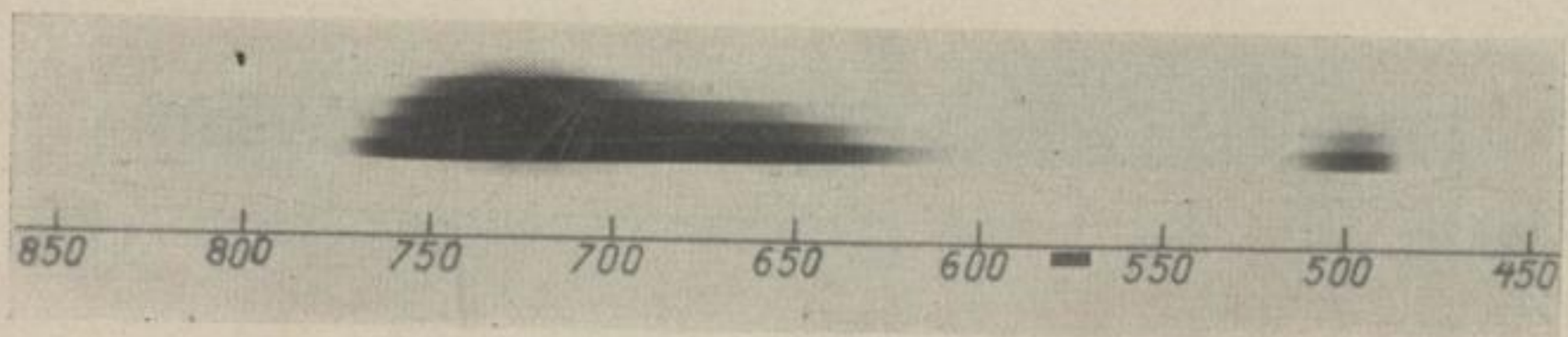


Abb. 17. Rubrocyanin (= Kryptocyanin)

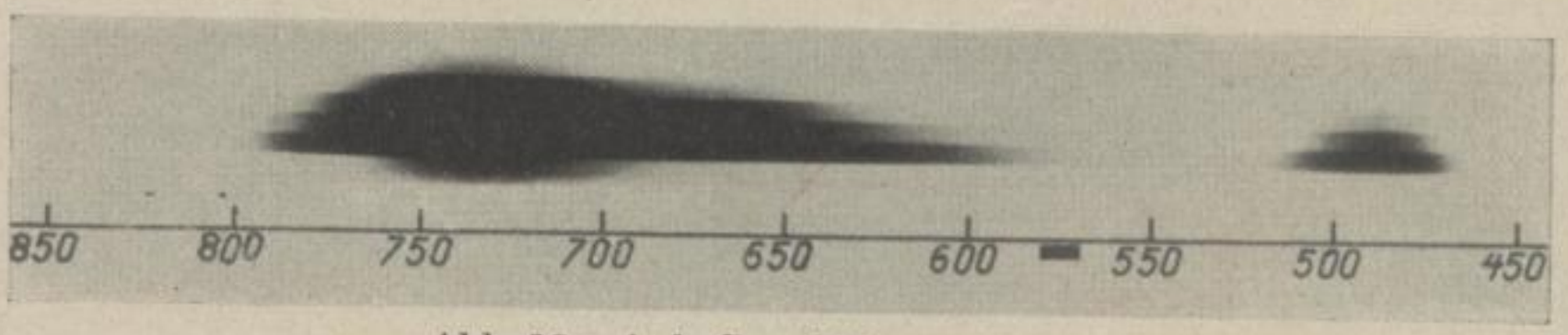


Abb. 18. Agfa-Sensibilisator Nr. 730.

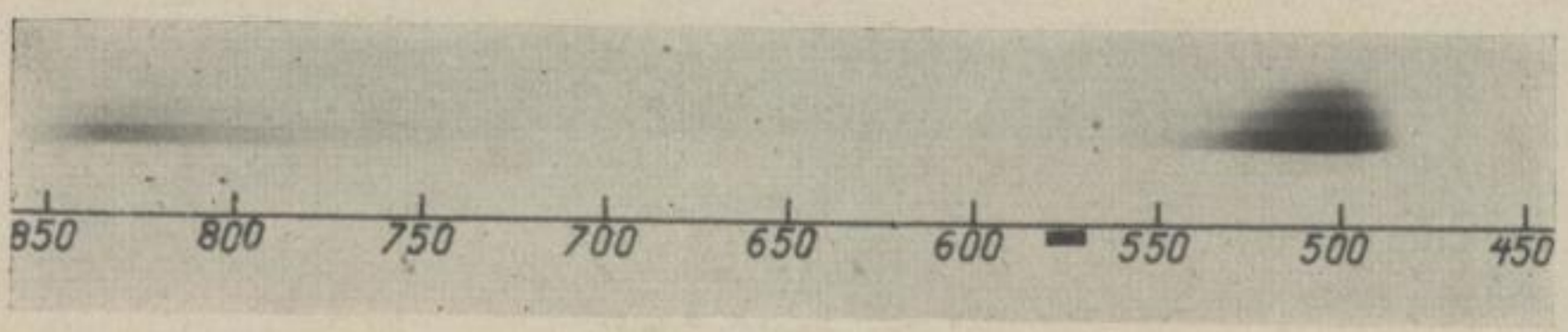


Abb. 19. Allocyanin (= Neocyanin).

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

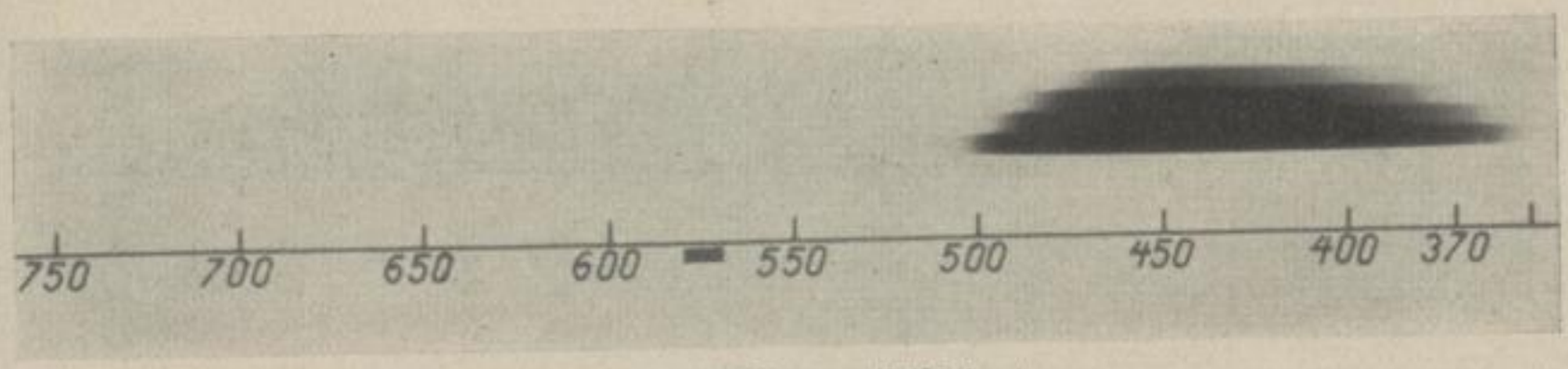


Abb. 2a. Unsensibilisiert.

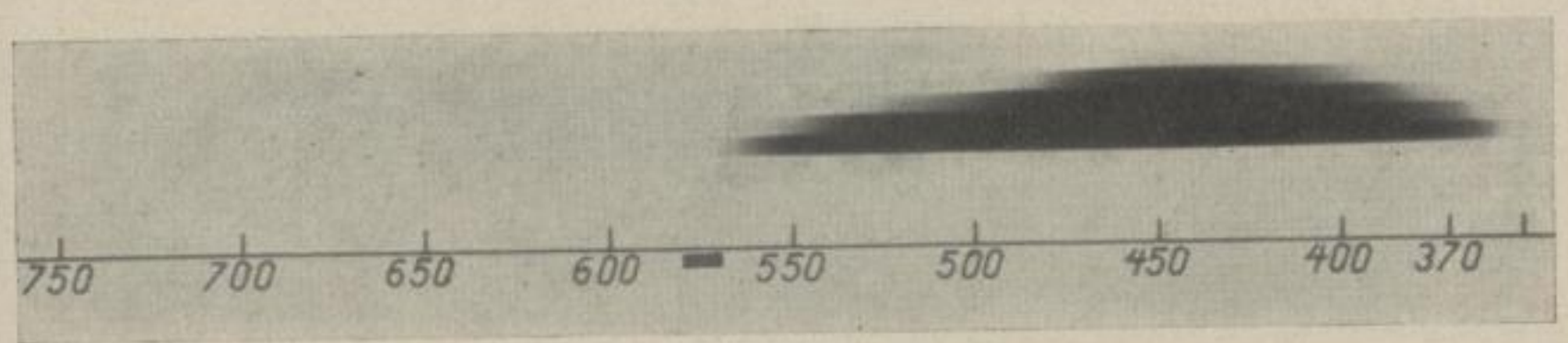


Abb. 3a. Pinaflavol.

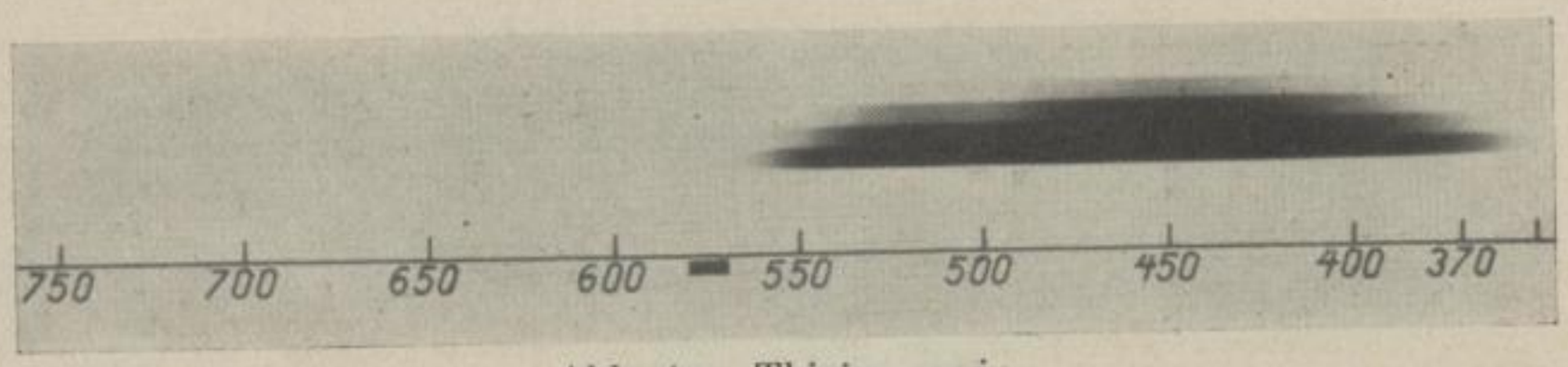


Abb. 4a. Thioisocyanin.

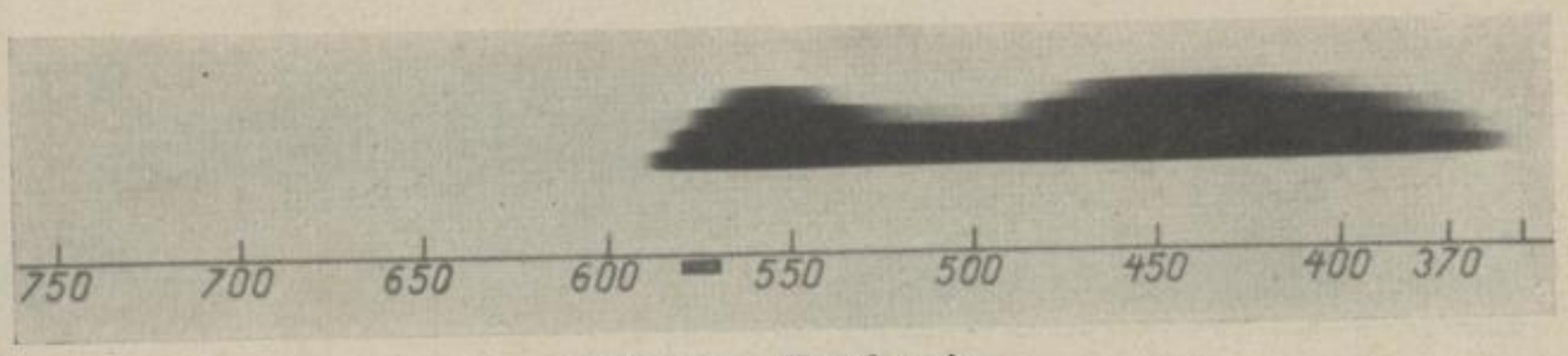


Abb. 5a. Erythrosin.

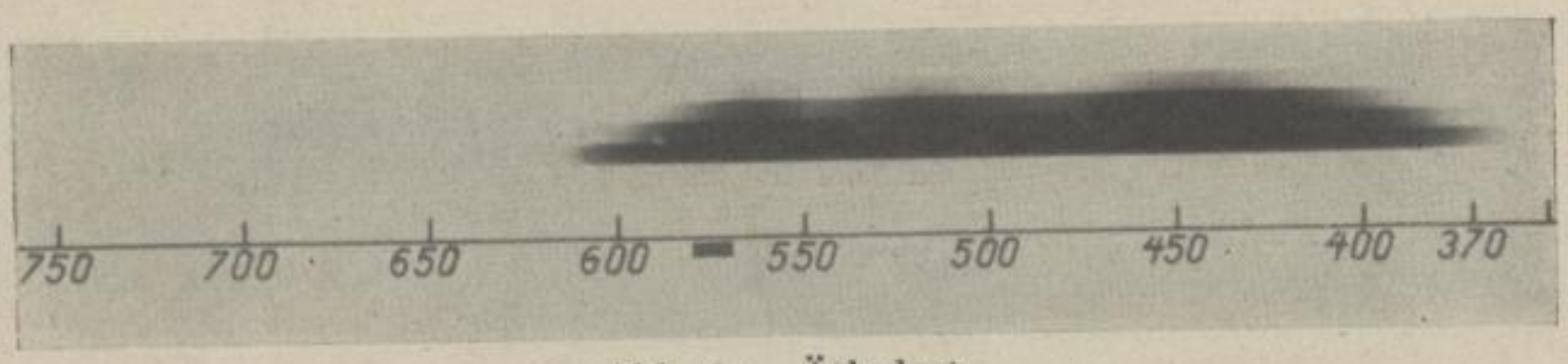


Abb. 6a. Äthylrot.

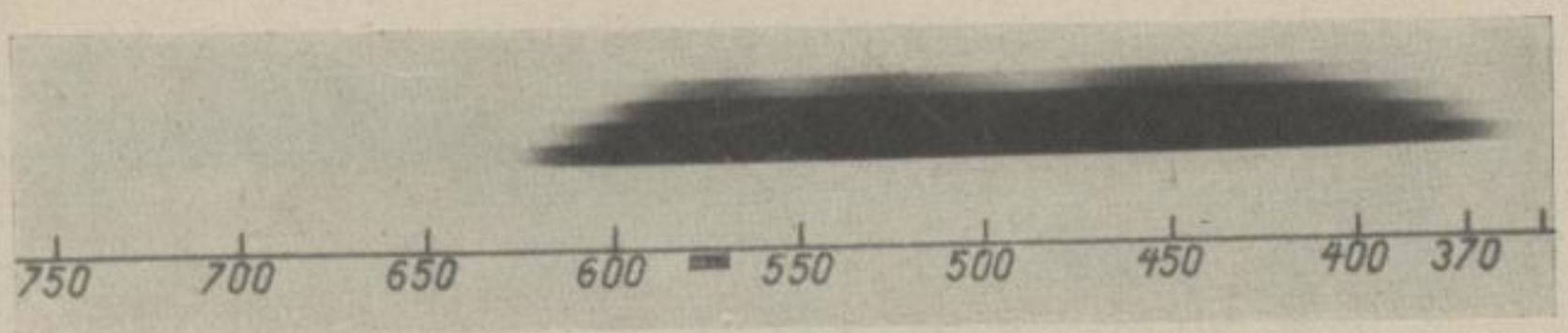


Abb. 7a. Pinaverdol.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

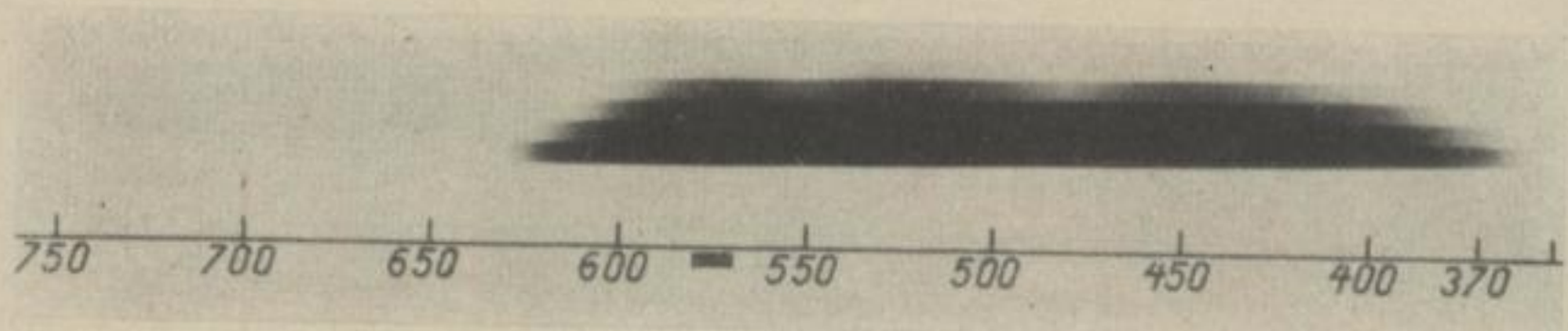


Abb. 8a. Orthochrom.

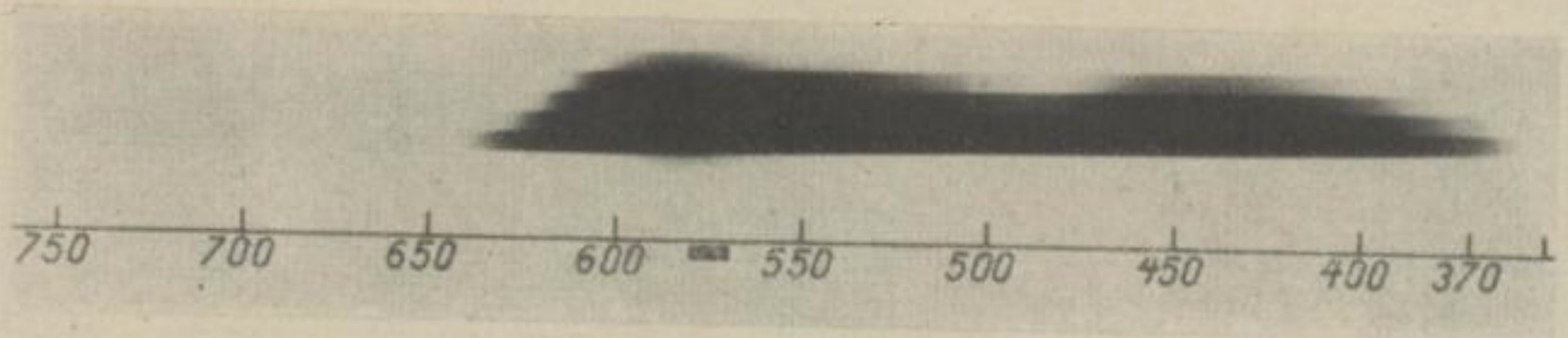


Abb. 9a. Thiazolpurpur.

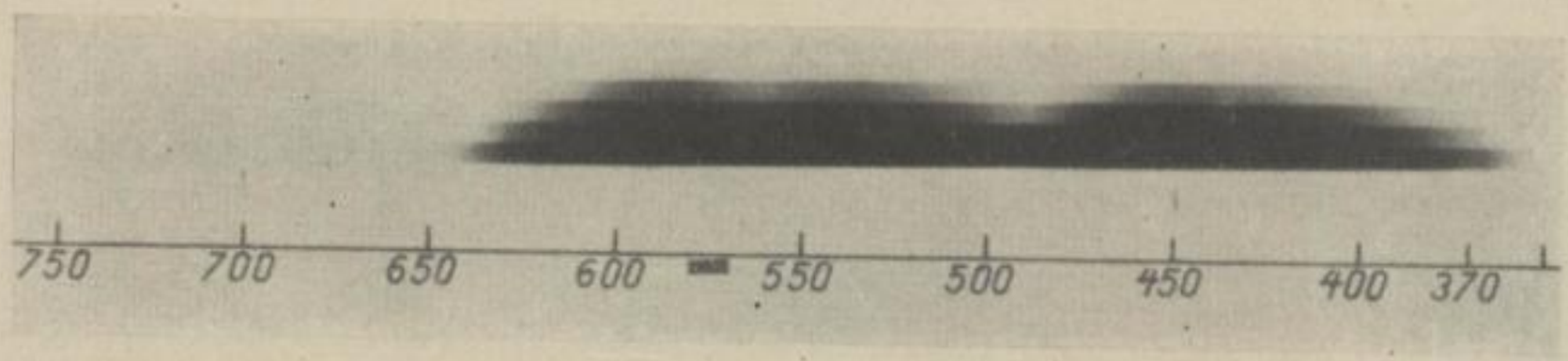


Abb. 10a. Pinachrom.

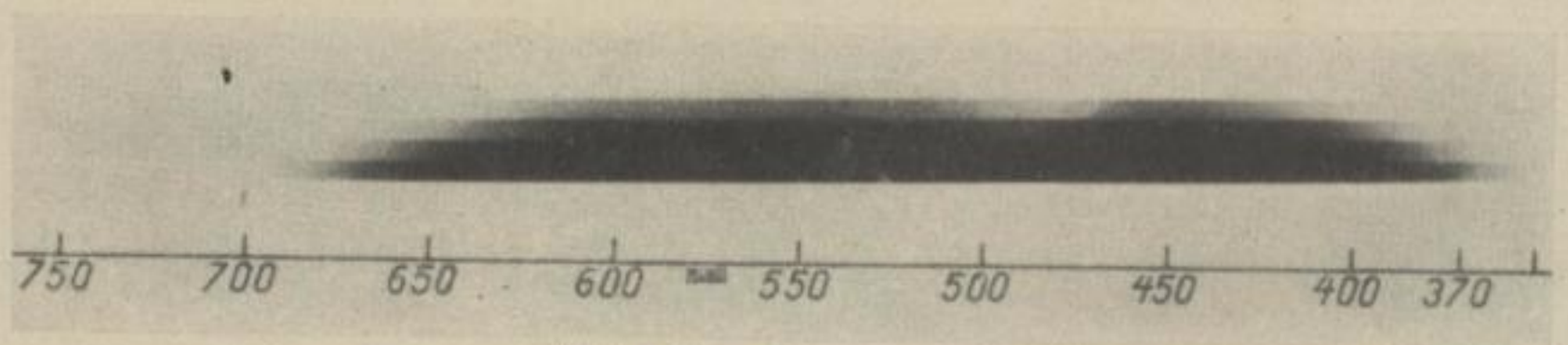


Abb. 11a. Pantochrom.

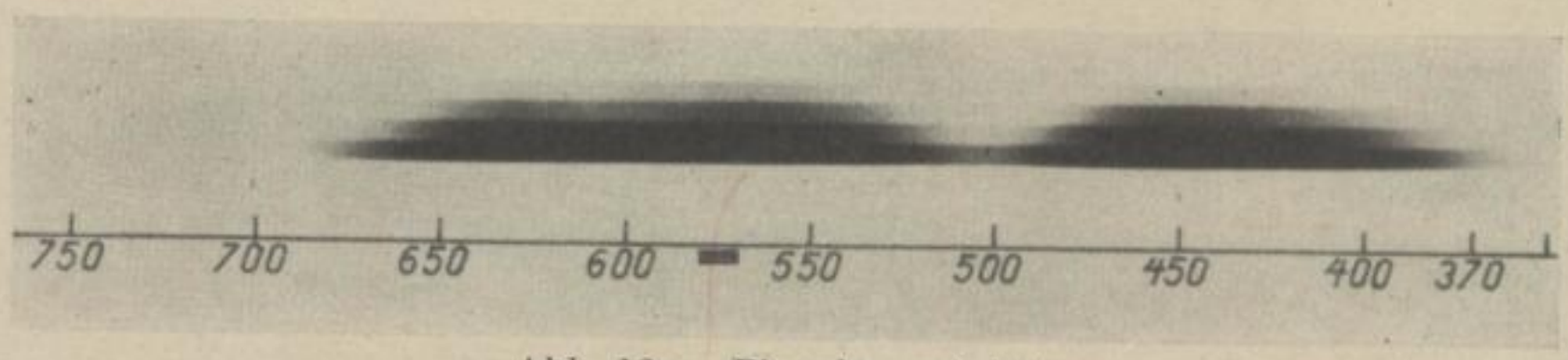


Abb. 12a. Pinachromviolett.

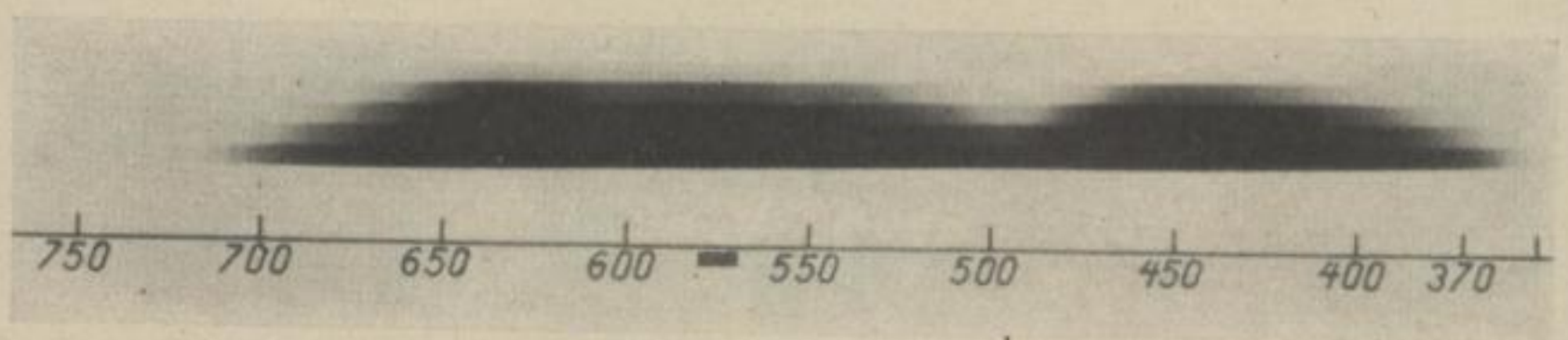


Abb. 13a. Pinacyanol.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

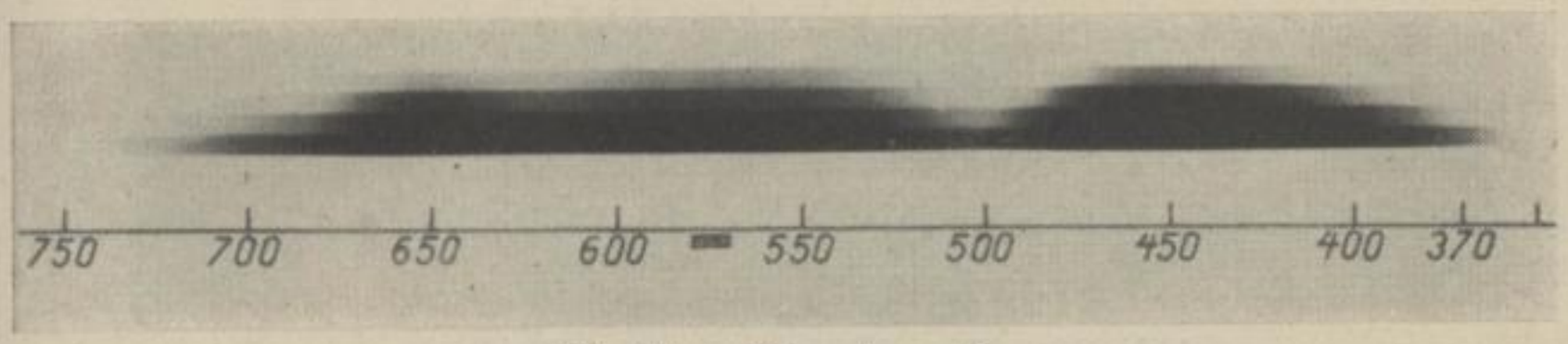


Abb. 14a. Pinachromblau.

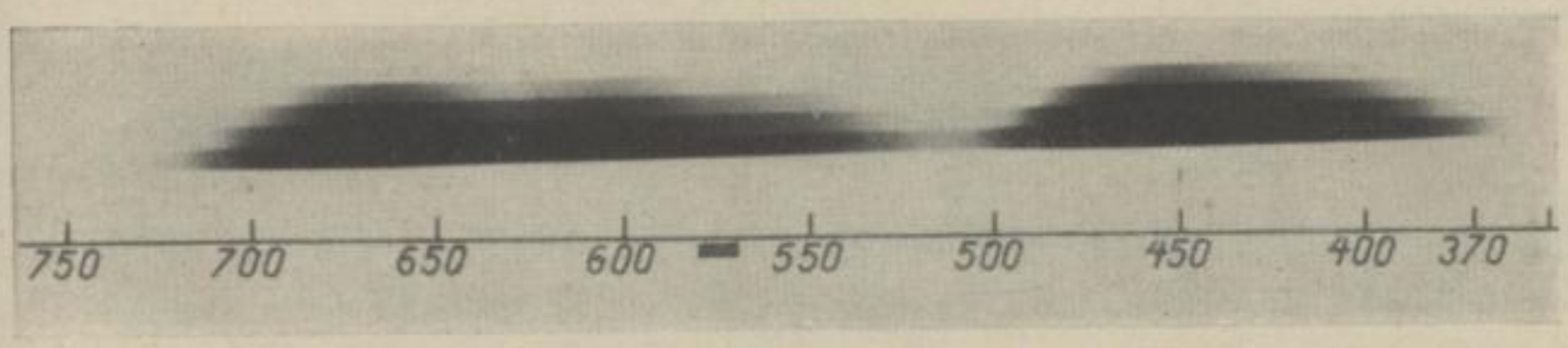


Abb. 15a. Pinacyanolblau.

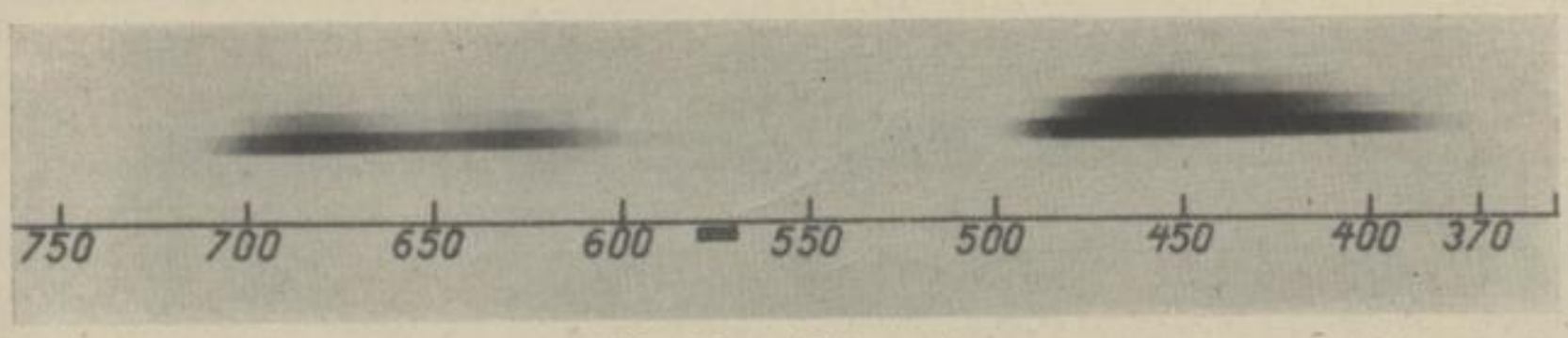


Abb. 16a. Dicyanin.

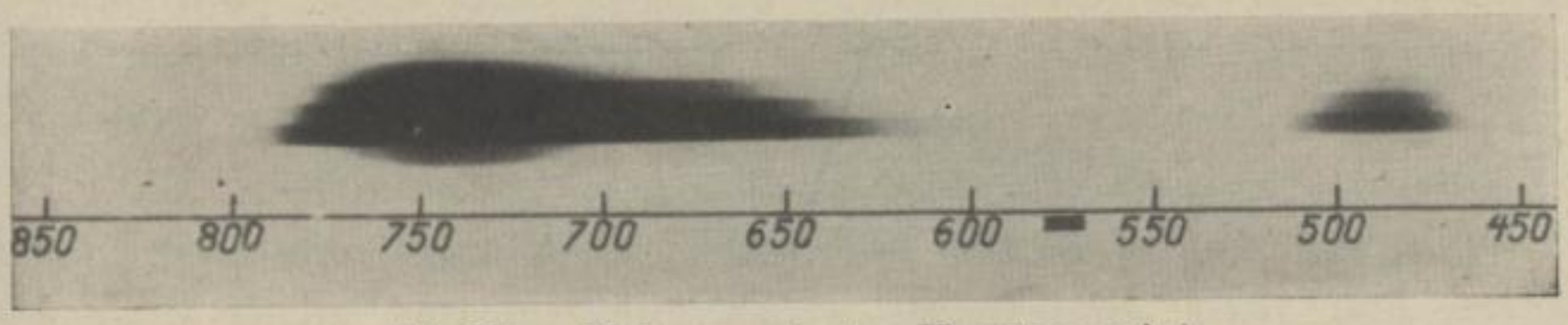


Abb. 17a. Rubrocyanin (= Kryptocyanin).

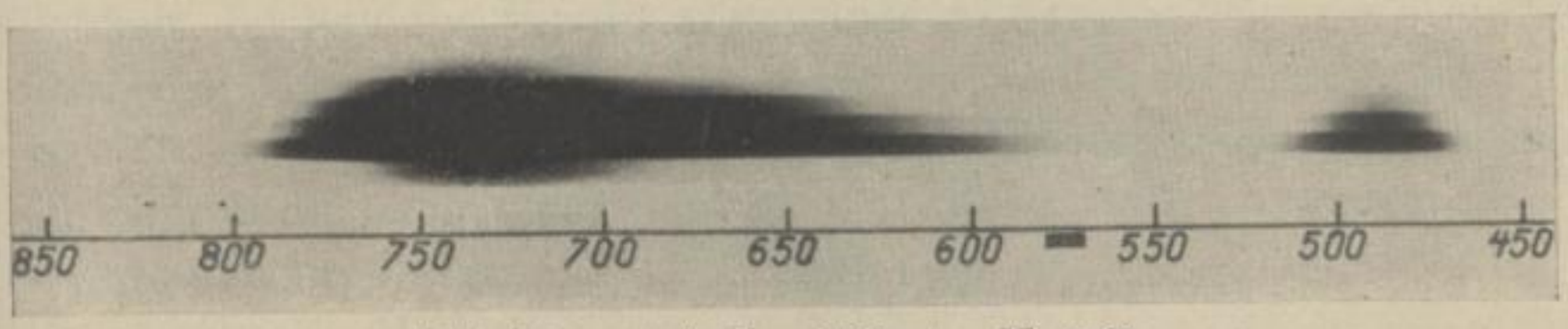


Abb. 18a. Agfa-Sensibilisator Nr. 730.

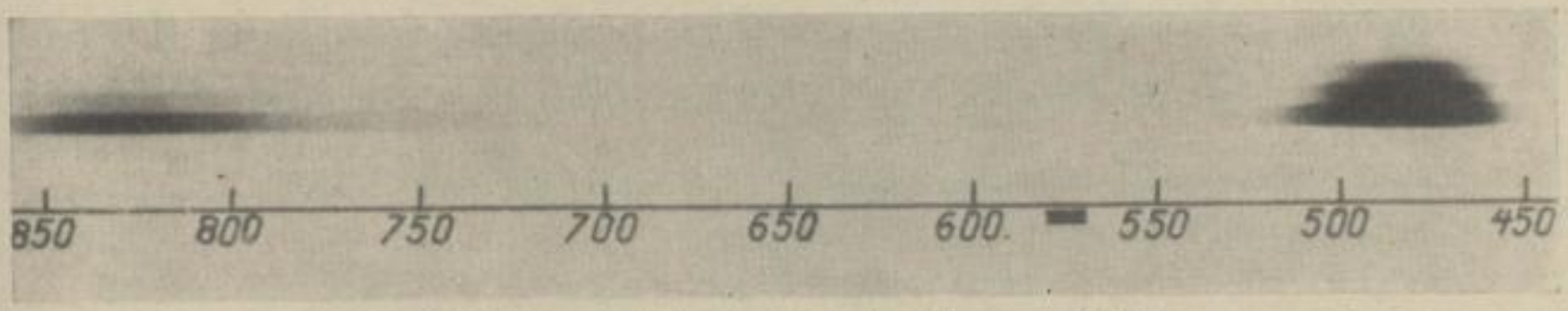


Abb. 19a. Allocyanin (= Neocyanin).

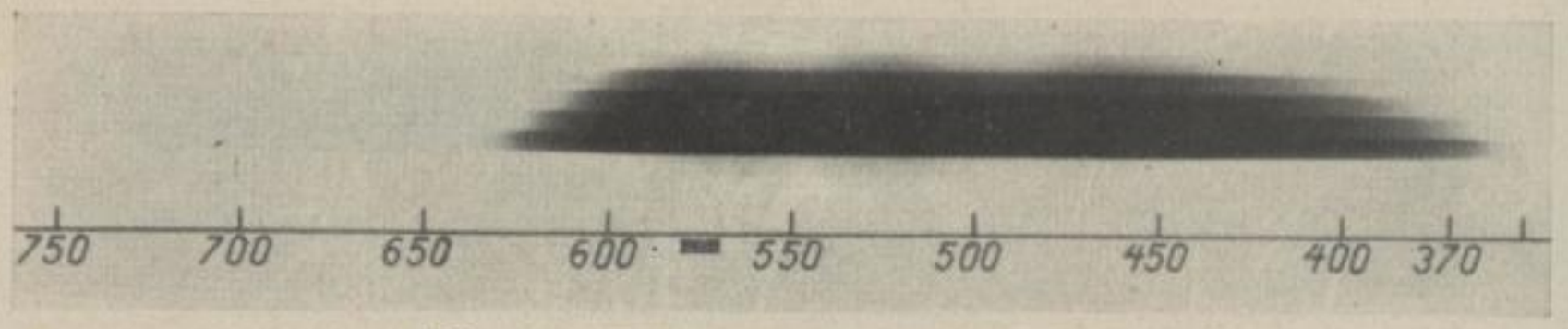


Abb. 20. Pinachromplatte ohne Filter.

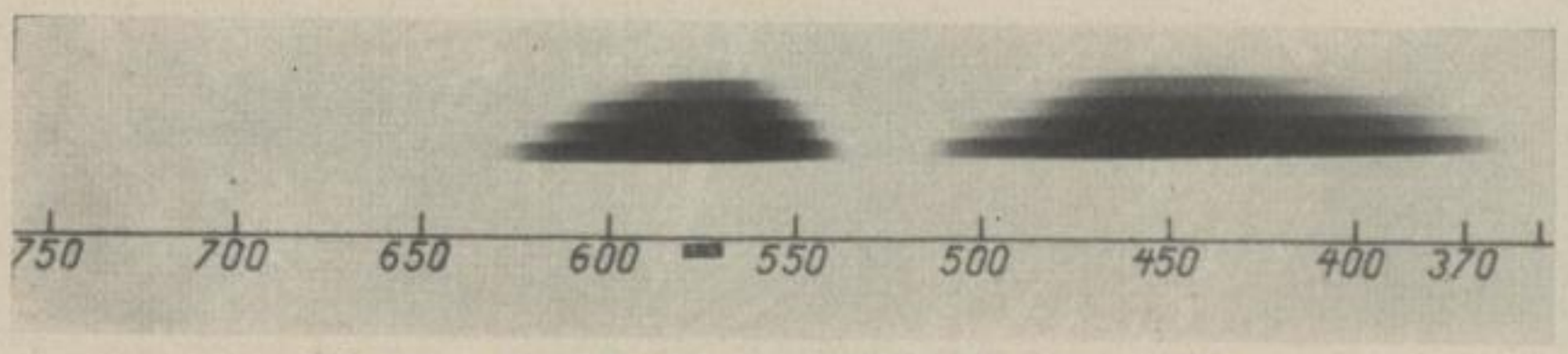


Abb. 21. Pinachromplatte hinter Erythrosinfilter.

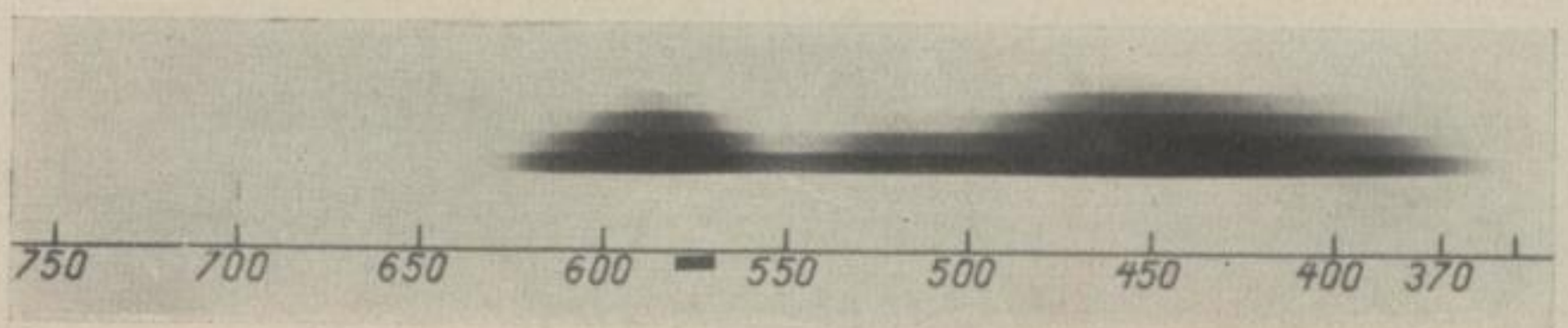


Abb. 22. Pinachromplatte hinter Erythrosinsilber-Filter.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

DRITTER ABSCHNITT.

FARBENSENSITOMETRIE

von

Dr. M. Biltz, Dessau.

In Band III, 4 dieses Handbuches[1]) sind an mehreren Stellen Verfahren zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten behandelt worden. Es erschien trotzdem eine zusammenfassende Darstellung dieser Methoden erwünscht.

Das Maß der Allgemeinempfindlichkeit photographischer Schichten (z. B. Grade Scheiner, Grade Hurter und Driffield, Grade Eder-Hecht) ist zwar recht wenig exakt im Vergleiche zu sonstigen physikalischen Maßen (z. B. Temperaturgraden), immerhin ist es ein absolutes Maß. Im Gegensatze hierzu drückt man die Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten bisher meist in einem relativen Maße aus. Man gibt z. B. das Verhältnis der Empfindlichkeit für die verschiedenen Farben an, indem man die Empfindlichkeit für eine beliebige Farbe, etwa für Blau, gleich 1 setzt.

Zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit einer Schicht verfährt man ganz allgemein so, daß man auf verschiedene Stellen der Schicht Licht verschiedener Farbe fallen läßt. Aus den hervorgerufenen Schwärzungen zieht man einen Schluß auf die Empfindlichkeit der Schicht für die angewandten Farben. Um die Angaben über die Empfindlichkeit für verschiedene Farben untereinander vergleichbar zu machen, ist es notwendig, den Farben, für die man die Empfindlichkeit einer Schicht bestimmen will, entweder:

1. gleiche Energie (z. B. 1 Erg) oder
2. gleiche Helligkeit

zu erteilen. Es wird später davon die Rede sein, wie man das, experimentell oder rechnerisch, machen kann. Hier sollen einige Worte über den Nutzen der beiden Methoden gesagt werden.

1) J. M. Eder, Die Sensitometrie, photographische Photometrie und Spektrographie. 1930 (3. Bd., 4. Teil des Ausführlichen Handbuches der Photographie, 3. Aufl.). Auf Stellen dieses Werkes, an denen die einzelnen Gebiete behandelt sind, wird später hingewiesen werden.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zu 1. Die Reduktion der Farben auf gleiche Energie entspricht dem Gebrauche der Physik. Ein auf diese Weise erhaltener Wert der Empfindlichkeit für eine Farbe sagt aus, wie viel mal größer die Energie des von einer Normallichtquelle (z. B. einer Hefner-Lampe) auf die Schicht auffallenden Lichtes sein muß als die Energie des von der Farbe auffallenden Lichtes, damit sie bei gleicher Belichtungszeit die gleiche Schwärzung hervorruft. Die so erhaltene Größe ist eine unbenannte Zahl, die mit „$Empf_E$" bezeichnet sei, um anzudeuten, daß sie auf die Energie bezogen ist.

Zu 2. Auf die Bedeutung der Reduktion der Farben auf gleiche Helligkeit muß etwas ausführlicher eingegangen werden[1]). Das menschliche Auge kann bei der Betrachtung von Farben zwei Empfindungen unterscheiden:

1. die Empfindung für die Farbe als solche (Rot, Grün, Gelb usw.),
2. die Empfindung für die Helligkeit der Farbe. (Gelb erscheint heller als Rot gleicher Energie, dieses wieder heller als Blau.)

Die photographische Schicht besitzt im Gegensatze zum Auge nur eine Empfindung: Der Helligkeit der Farben fürs Auge entspricht eine „photographische Wirksamkeit" der Farben auf die Schicht. Die Helligkeit der Farben fürs Auge und ihre Wirksamkeit auf die photographische Schicht sind im allgemeinen recht verschieden. Eine unsensibilisierte Schicht z. B. empfindet Blau und Violett als hell (wird durch blaues und violettes Licht geschwärzt), alle anderen Farben als fast dunkel. Selbst eine panchromatische Schicht, die für alle Farben empfindlich ist, besitzt eine ganz andere „spektrale Empfindlichkeitsverteilung" als das Auge; die Empfindlichkeit für Blau überwiegt stets die für die anderen Farben, während die visuelle Helligkeit des Blau verhältnismäßig gering ist. Bezieht man die photographische Empfindlichkeit für die Farben auf ihre Helligkeit, so erhält man ein anschauliches Bild darüber, wieweit die Schicht die Farben in den Helligkeitsabstufungen wiedergibt, in denen sie das Auge sieht. Ein auf diese Weise erhaltener Wert der Empfindlichkeit für eine Farbe sagt aus, wieviel mal größer die Helligkeit des von einer Normallichtquelle (z. B. einer Hefner-Lampe) auf die Schicht auffallenden Lichtes sein muß als die Helligkeit des von der Farbe auffallenden Lichtes, damit sie bei gleicher Belichtungszeit die gleiche Schwärzung hervorruft. Die so erhaltene

1) Vgl. H. Arens und J. Eggert, Zeitschr. f. wiss. Phot. **29**, 239, 1930. Veröff. der Agfa I, 29, 1930.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Größe ist wiederum eine unbenannte Zahl, die mit „$Empf_H$" bezeichnet sei, um anzudeuten, daß sie auf die Helligkeit bezogen ist. Wie aus dem Gesagten hervorgeht, wäre diese Art der Empfindlichkeitsangabe für praktische Zwecke recht geeignet. Doch hat sie in der Praxis noch wenig Eingang gefunden. Dies liegt daran, daß die Helligkeit der Farben eine Größe ist, die nur durch subjektive Beobachtung meßbar ist. Sie ist, wie es scheint, zwar nicht völlig, aber doch für praktische Zwecke genügend, für alle Menschen gleich.

Zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten sind drei verschiedene Methoden im Gebrauche. Man kann erstens die Schicht mit verschiedenfarbigem monochromatischen Licht belichten, man kann zweitens eine Farbentafel auf ihr photographieren, man kann drittens ein Farbentransparent auf ihr kopieren.

I. Monochromatisches Licht.

Man belichtet die Schicht mit verschiedenfarbigem monochromatischen Licht am bequemsten, indem man ein Spektrum auf der zu prüfenden Schicht aufnimmt. Die Methode verlangt einen Spektrographen. Sie liefert wissenschaftlich exakte Ergebnisse, die aber, wie gleich zu zeigen ist, erst nach einer Umrechnung verwertbar werden. Anschauliche Ergebnisse werden erzielt, wenn dem Spalte des Spektrographen ein Graukeil vorgelagert ist oder wenn der Spalt stufen- oder keilförmig ausgebildet ist. Derartige Spektren für eine Reihe von Sensibilisatoren enthält der Abschnitt „Die Herstellung von farbenempfindlichen Schichten" im vorliegenden Bande (Abb. 2 bis 22 auf S. 236 bis 242). Die praktische Ausführung dieser Methode ist durch Eder in Bd. III, 4 dieses Handbuches, S. 212 ausführlich besprochen worden.

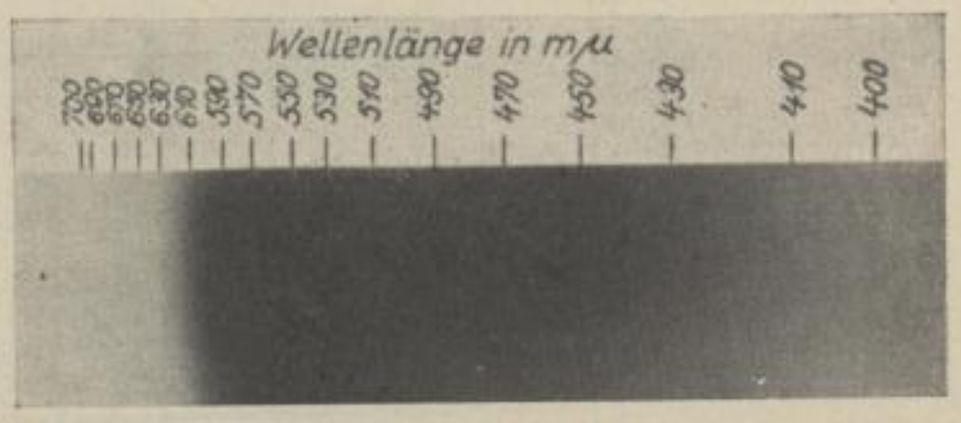


Abb. 23a. Aufnahme des Spektrums einer Hefner-Lampe auf orthochromatischer Schicht.

Abb. 23b. Aufnahme des Spektrums einer Hefner-Lampe auf panchromatischer Schicht.

Zur quantitativen Bestimmung der Farbenempfindlichkeit mißt man die

Aufnahme eines Spektrums auf der zu prüfenden Schicht (siehe Abb. 7a und b) mit einem Densographen nach Goldberg, oder besser noch mit einem Registrierphotometer durch und trägt die Schwärzungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge auf (Abb. 24). Um von der Gradation des Materials unabhängig zu werden, liest man aus einer mit der gleichen Belichtungszeit aufgenommenen Schwärzungskurve (Abb. 25) die zu den Schwärzungen gehörigen Lichtintensitäten ab und trägt diese in Abhängigkeit von der Wellenlänge logarithmisch auf[1]) (Abb. 26).

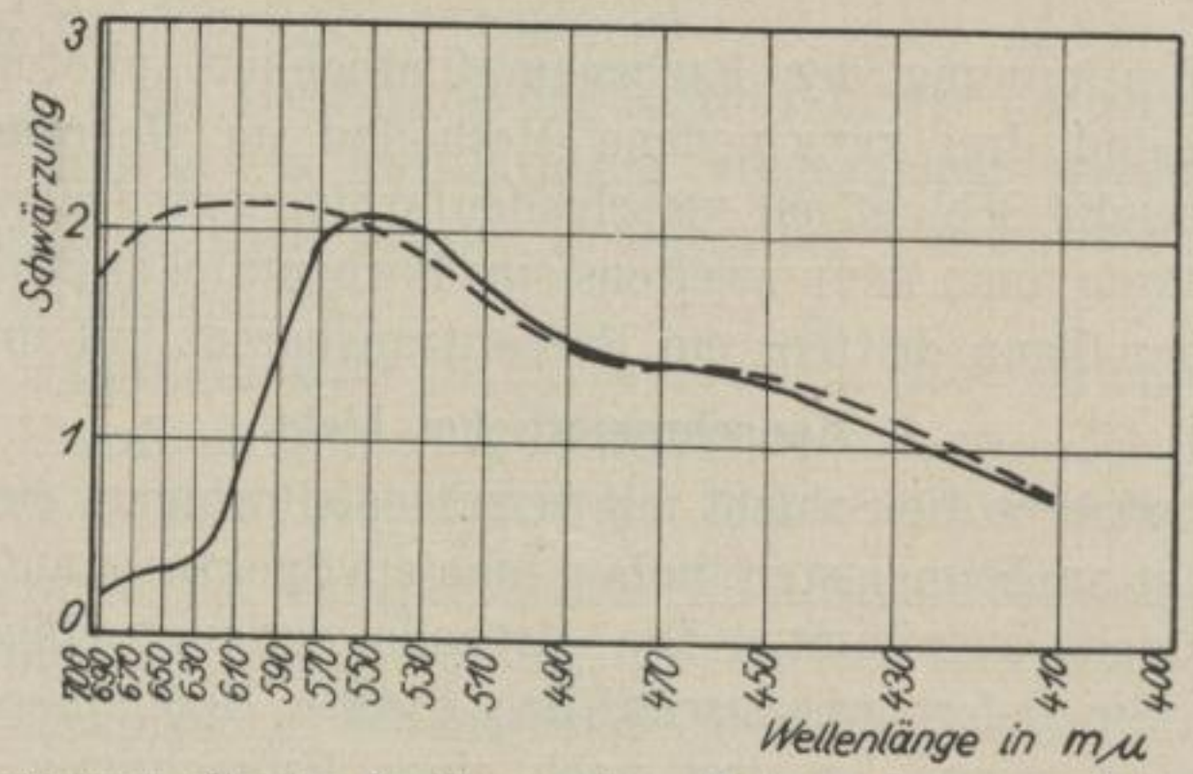


Abb. 24. Schwärzung, die das Spektrum einer Hefner-Lampe auf einer orthochromatischen (—) und einer panchromatischen (— —) Schicht hervorruft.

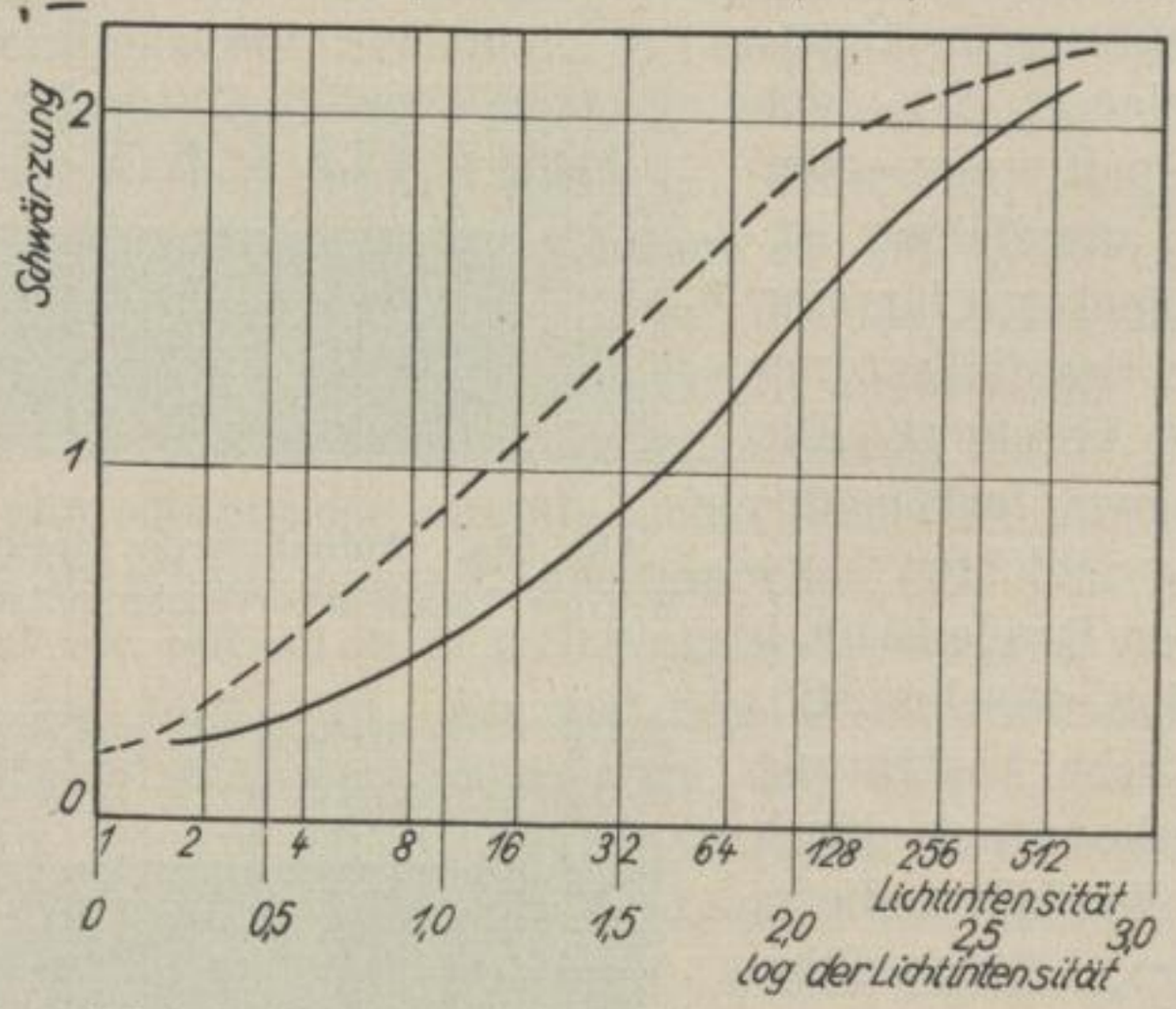


Abb. 25. Abhängigkeit der Schwärzung auf einer orthochromatischen (—) und einer panchromatischen (— —) Schicht von der Lichtintensität. (Photogr. Schwärzungskurven).

1) Die Abhängigkeit der Gradation von der Wellenlänge des Lichtes fällt nur bei sehr exakten Messungen ins Gewicht. Vgl. hierüber Eder, Bd. III, 4 dieses Handb., S. 246.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

(In der Abbildung sind die Intensitäten durch Berücksichtigung der Dispersion des verwandten Prismenspektrographen auf ein äquidistantes Spektrum[1]) umgerechnet.) Die Kurven zeigen die Empfind-

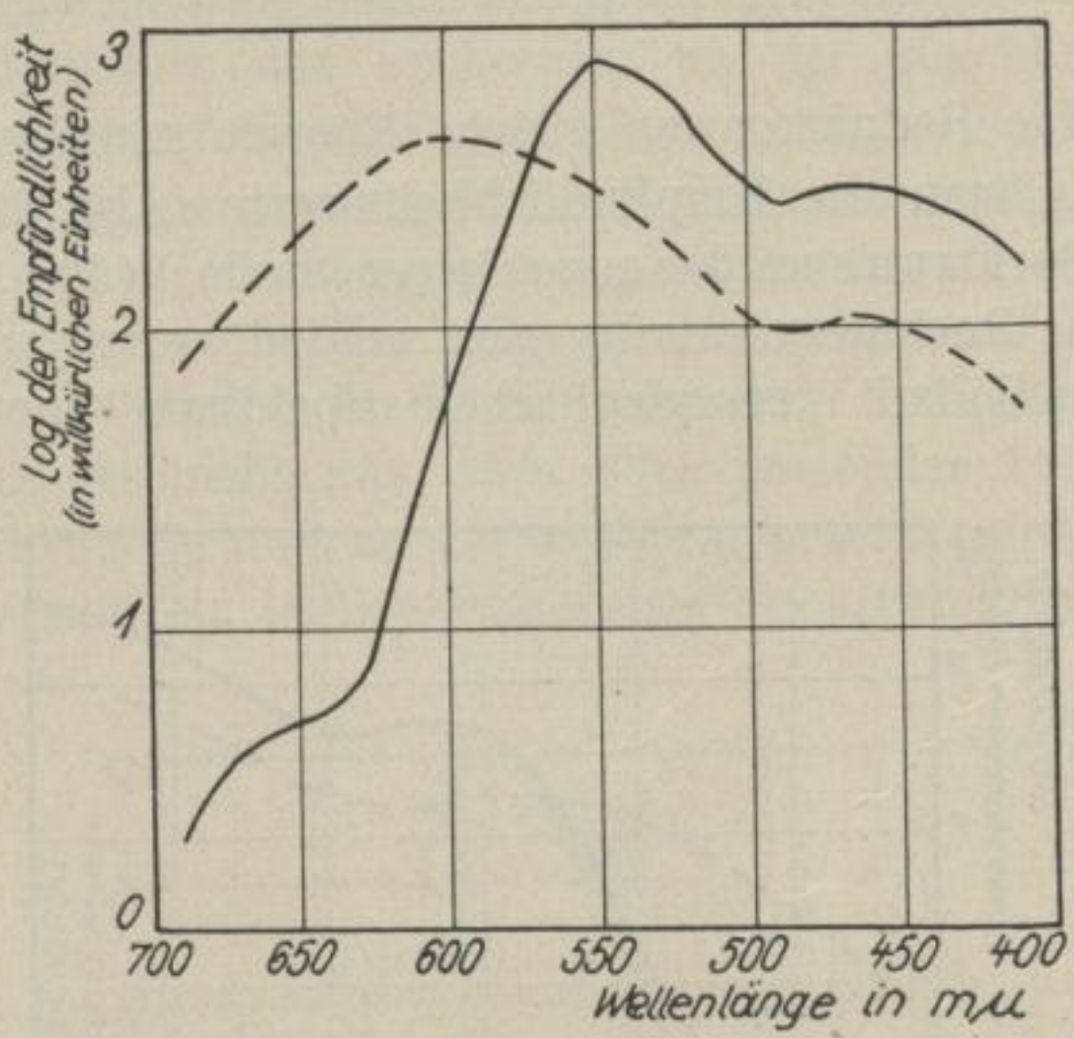


Abb. 26. Empfindlichkeit einer orthochromatischen (—) und einer panchromatischen (— —) Schicht für das Spektrum einer Hefner-Lampe.

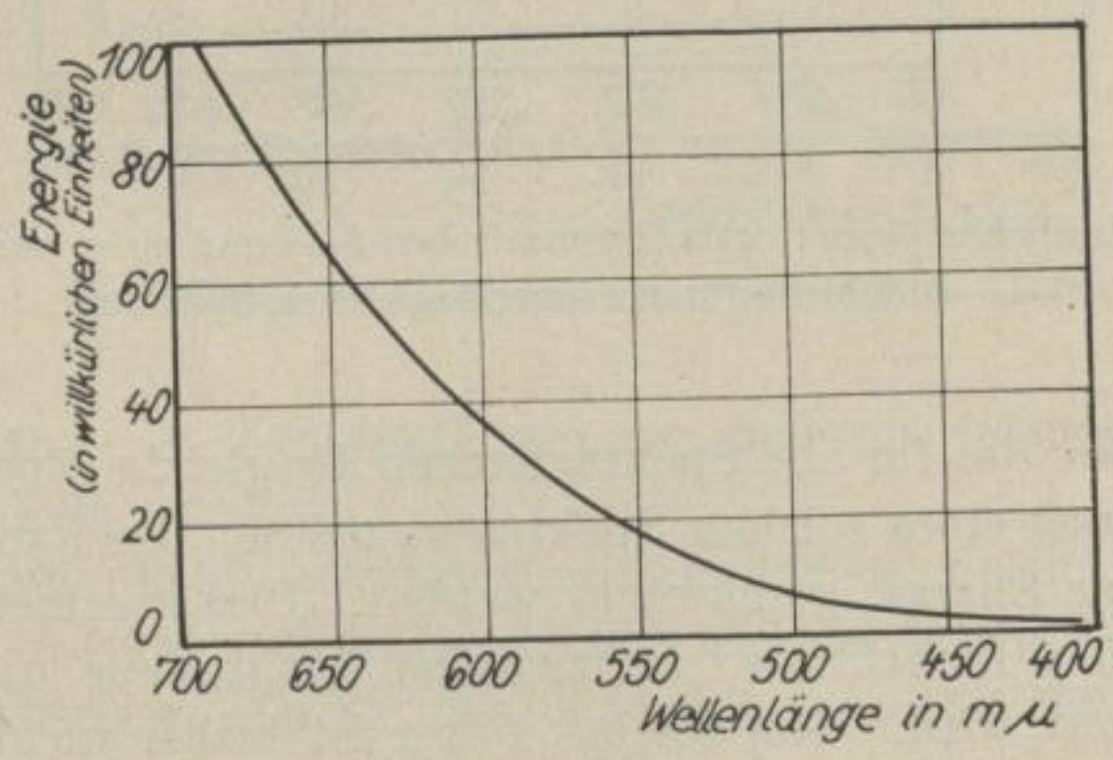


Abb. 27. Energie des Spektrums einer Hefner-Lampe.

lichkeit der Schichten für jede Wellenlänge des verwandten Spektrums, ihr Verlauf ist also von der Art des verwandten Spektrums

1) Als äquidistant wird ein Spektrum bezeichnet, bei dem gleich großen Abständen der Wellenlängen gleich große Abstände im Spektrum entsprechen, bei dem also z. B. die Entfernung im Spektrum von $\lambda = 700$ bis $\lambda = 600$ mμ und von $\lambda = 500$ bis $\lambda = 400$ mμ gleich groß ist.

(ob Spektrum der Hefner-Lampe, Sonnenspektrum oder Glühlampenspektrum usw.) abhängig. Um auch hiervon unabhängig zu werden, bringt man, wie auf S. 243 ausgeführt ist, alle Farben des verwandten Spektrums entweder (1.) auf gleiche Energie oder (2.) auf gleiche Helligkeit.

Zu 1. Die Reduktion auf gleiche Energie kann rechnerisch erfolgen, indem man die Empfindlichkeitswerte (Abb. 26) durch die Energie des Spektrums an der zugehörigen Stelle[1]) (Abb. 27) dividiert (Abb. 28). Die Rechnung kann erspart werden, wenn man gleich von einer Lichtquelle mit „energiegleichem Spektrum“ ausgeht, einem

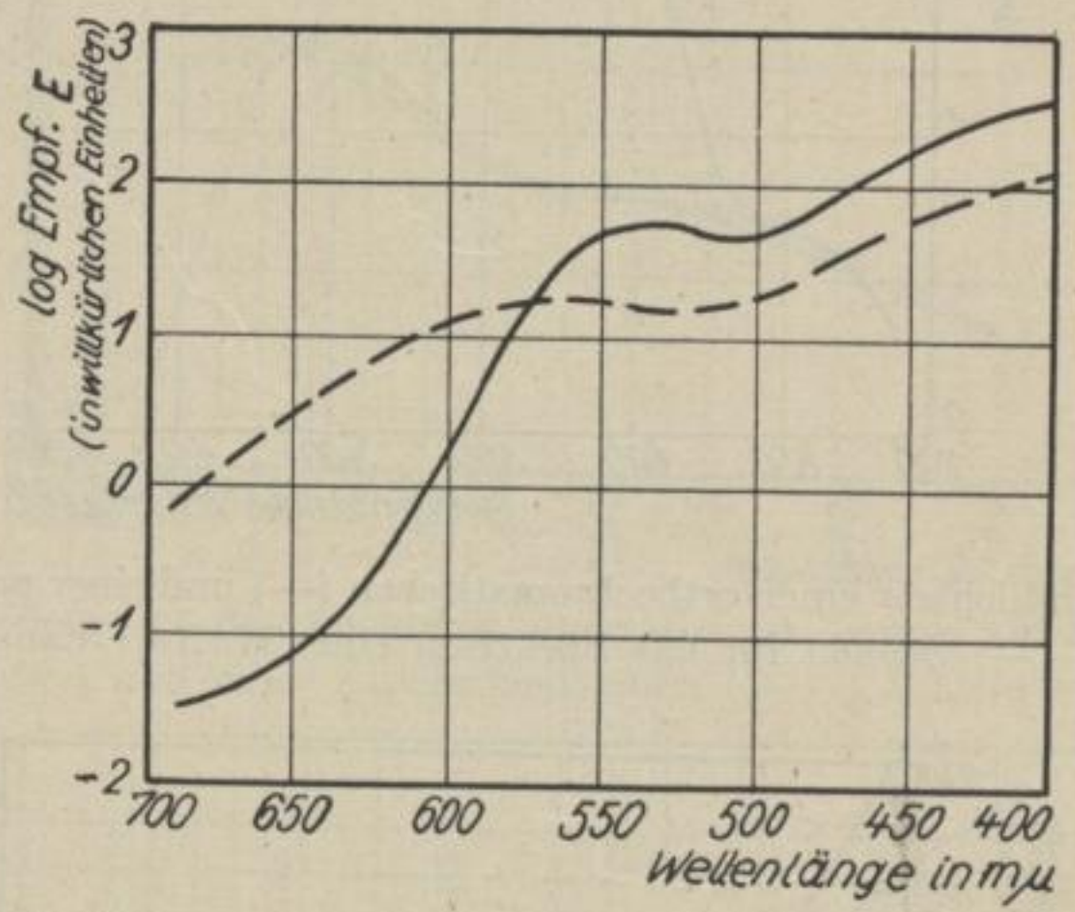


Abb. 28. Empfindlichkeit einer orthochromatischen (—) und einer panchromatischen (— —) Schicht für ein energiegleiches Spektrum.

Spektrum also, das für alle Spektralfarben die gleiche Energie besitzt. Zur Herstellung eines solchen Spektrums müssen die Farben im Verhältnisse ihrer Energie geschwächt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines passenden Lichtfilters, das zwischen Lichtquelle und Spektralapparat gesetzt wird. Ein solches Filter ist bisher nicht hergestellt worden. Dagegen hat Schmieschek[2]) einen „Energienivellierer“ konstruiert, der so eingerichtet ist, daß die Zeiten, mit denen die Lichter des Spektrums auf die Schicht einwirken, umgekehrt proportional der Energie dieser Lichter sind. Infolge der Variation der Be-

1) Die Energieverteilung des Spektrums der Hefner-Lampe ist entnommen Geiger-Scheels Handb. d. wiss. Phot., Bd. III, S. 9 (1929).

2) U. Schmieschek, Phot. Ind. 1928; 1086.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lichtungszeit statt der Lichtintensität vernachlässigt dieser Apparat den Einfluß des Schwarzschild-Exponenten[1]).

Zu 2. Die Reduktion auf gleiche Helligkeit kann ebenfalls rechnerisch erfolgen, indem man die Empfindlichkeitswerte (Abb. 26) durch die Helligkeit des Spektrums an der zugehörigen Stelle[2]) (Abb. 29) dividiert (Abb. 30)[3]). Auch hier kann die Rechnung erspart werden, wenn man gleich von einer Lichtquelle mit „helligkeitsgleichem Spektrum“ ausgeht, einem Spektrum also, das für alle Spektralfarben die gleiche Helligkeit besitzt. Zur Herstellung eines solchen Spektrums müssen die Farben im Verhältnisse ihrer Helligkeit geschwächt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines passenden Lichtfilters, das zwischen Lichtquelle und Spektralapparat gesetzt wird. Das Licht, das bei Zerlegung ein helligkeitsgleiches Spektrum liefert, hat eine

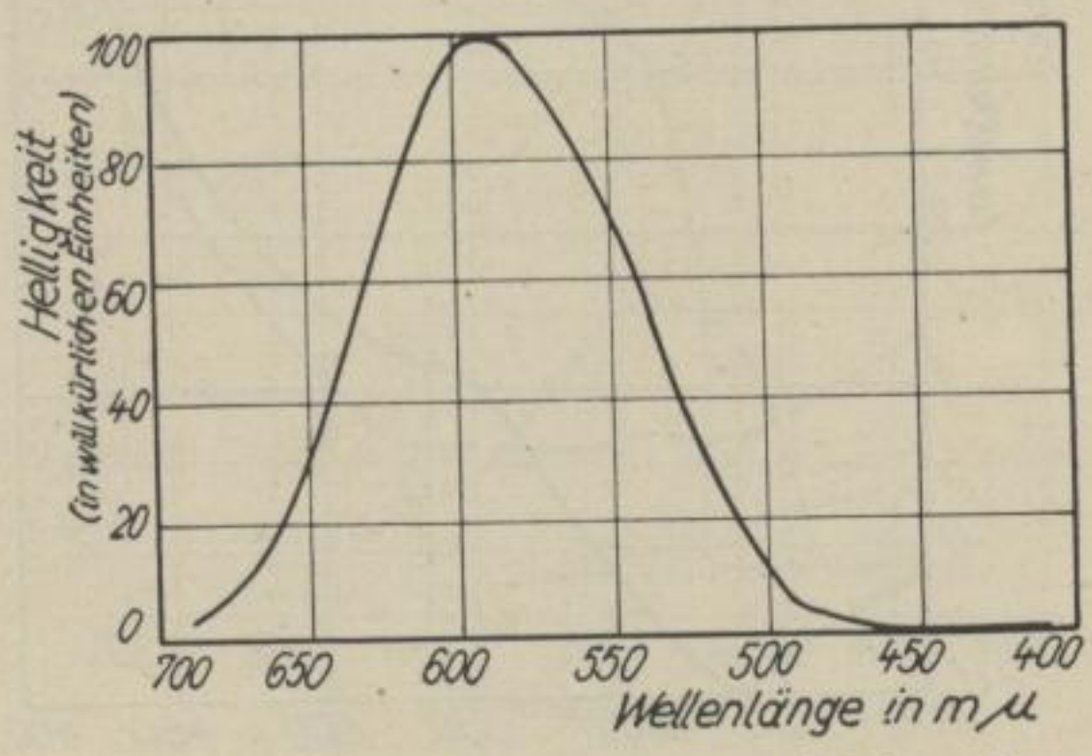


Abb. 29. Helligkeit des Spektrums einer Hefner-Lampe.

blaurote Farbe. In exakter Form ist auch ein solches Filter noch nicht hergestellt worden.

Die Empfindlichkeitskurve für das helligkeitsgleiche Spektrum ist im günstigsten (praktisch bisher nicht vorkommenden) Falle eine Parallele zur Abszisse. Ist sie das, so heißt das: Die Empfindlichkeit für alle Spektralfarben zwischen 410 und 690 mμ ist proportional

1) Über den Schwarzschild-Exponenten und die photographischen Schwärzungsgesetze siehe Eder, Bd. III, 4 dieses Handbuches, S. 174.

2) Die Abhängigkeit der Helligkeit von der Energie ist entnommen Hays Handb. d. Physik, Bd. 19, S. 530, 1928.

3) Man kann hierbei nicht völlig bis an die Enden des sichtbaren Spektrums gehen, da seine Helligkeit dort auf Null herabsinkt. Man begnügt sich etwa mit dem Teile von 410—690 mμ.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ihrer Helligkeit, d. h. die Farben werden auf der Schicht in den gleichen Helligkeitsabstufungen wiedergegeben, in denen sie das Auge sieht. Die Kurven von Handelsemulsionen (Abb. 30) sind von der idealen Form stets mehr oder weniger weit entfernt. Je kürzer die Entfernung einer solchen Kurve von einer Parallelen zur Abszisse ist, die durch den höchsten Punkt der Kurve gezogen wird (Abb. 30), desto „richtiger" ist die Empfindlichkeit der Schicht für die betreffende Wellenlänge. Von besonderer Bedeutung ist die besprochene Kurve noch deshalb, weil sie gleichzeitig die Extinktionskurve des

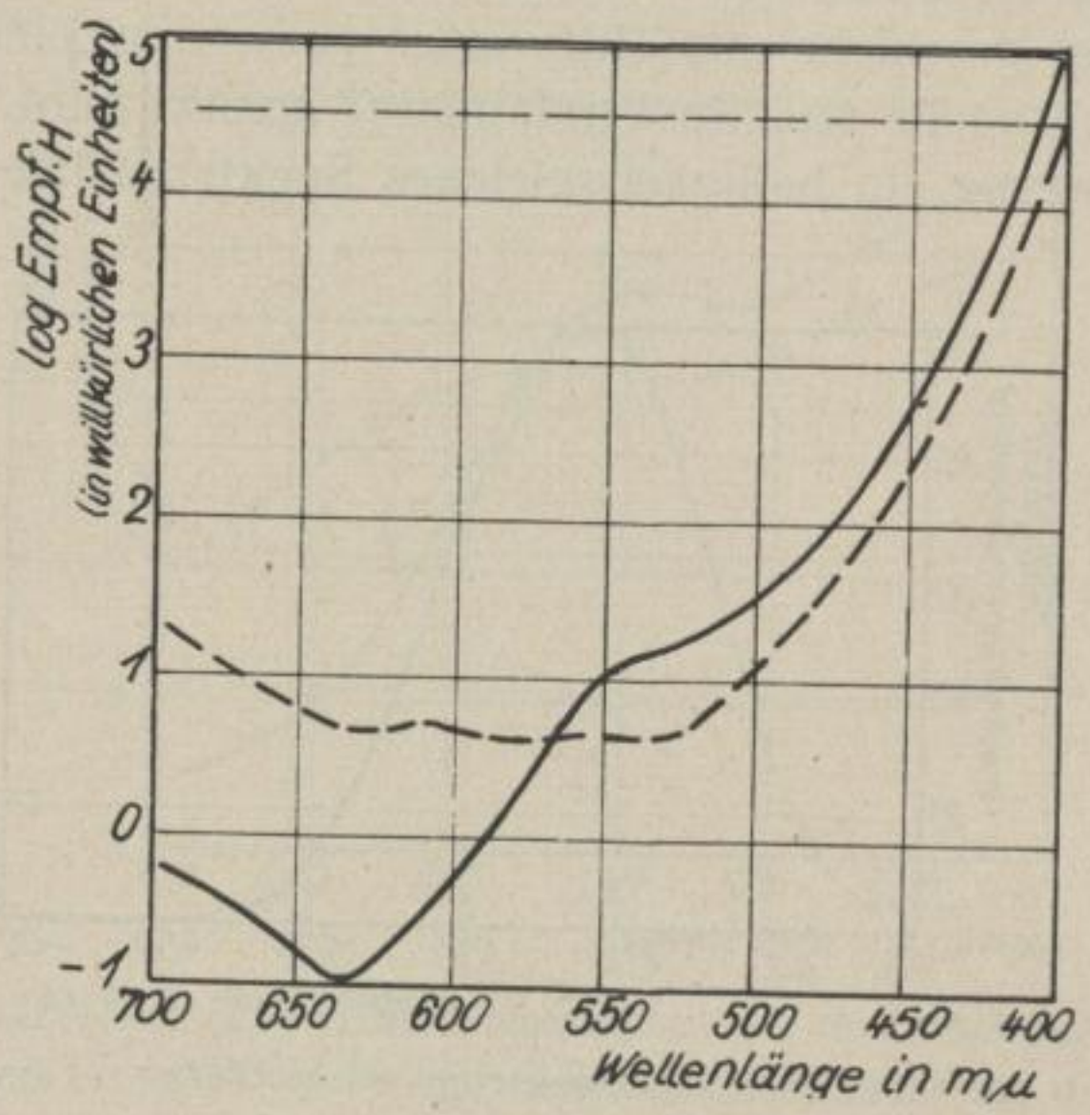


Abb. 30. Empfindlichkeit einer orthochromatischen (—) und einer panchromatischen (— —) Schicht für ein helligkeitsgleiches Spektrum. (Erklärung der wagerechten Linien im Texte.)

tonrichtigen Filters ist[1]) (vgl. S. 263). Ferner läßt sich mit ihrer Hilfe die Farbe des günstigsten Dunkelkammerfilters bestimmen (vgl. S. 267).

Auf die Beschreibung der exakten Spektralmethode folgt jetzt die Besprechung der Bestimmung der Farbenempfindlichkeit mit Hilfe von Farbentafeln und Farbentransparenten. Statt des Spek-

---

1) Als tonrichtig für eine photographische Schicht wird ein Filter bezeichnet, wenn es das Intensitätsverhältnis des von verschiedenen Farben des aufzunehmenden Gegenstandes ausgesandten Lichtes so abändert, daß die Schicht die Farben in den Helligkeitsabstufungen wiedergibt, in denen sie das Auge sieht.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

tralapparates sind hierfür nur verhältnismäßig einfache und billige Hilfsmittel erforderlich. Für die Bedürfnisse der Praxis genügen die Ergebnisse dieser Bestimmungsmethoden in den meisten Fällen. Sie haben sogar unter Umständen gewisse praktische Vorteile, auf die genauer einzugehen sein wird.

II. Farbentafeln[1]).

Zur Bestimmung der Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten mit Hilfe von Farbentafeln photographiert man auf der zu prüfenden Schicht statt eines Spektrums eine Reihe von ver-

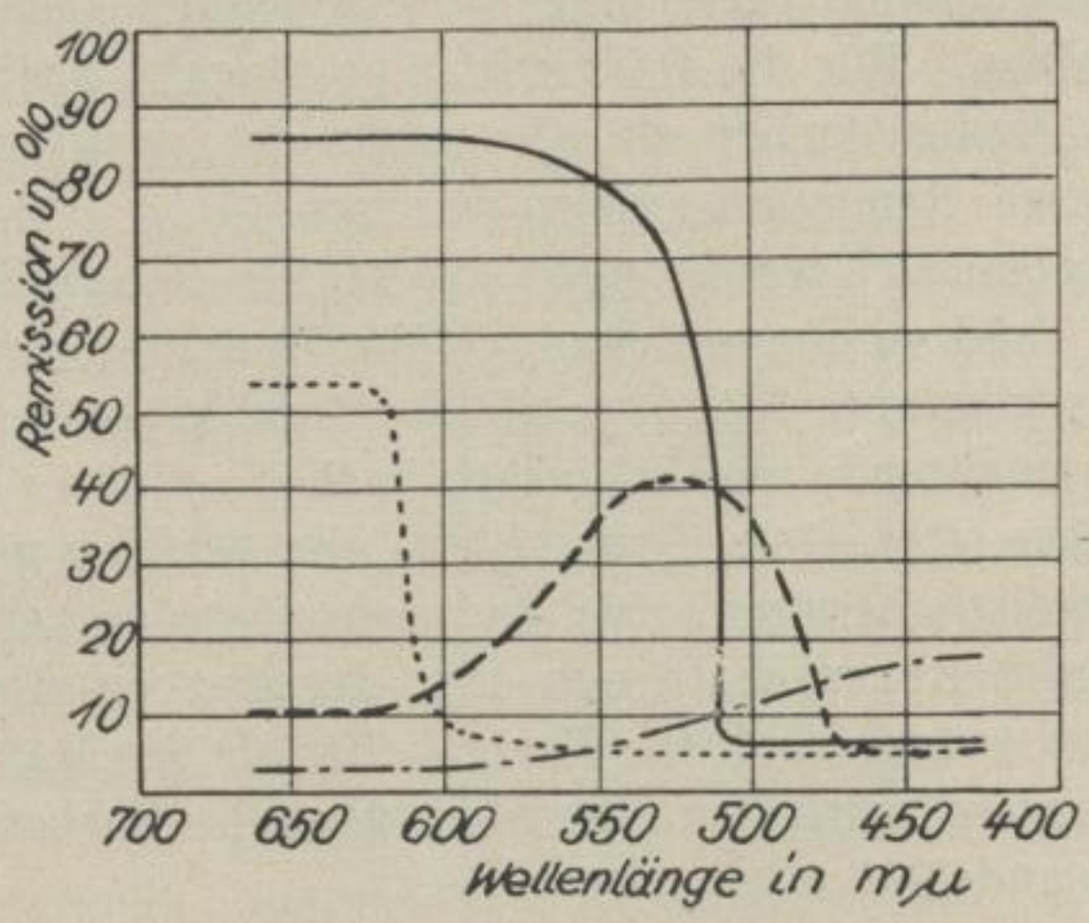


Abb. 31. Remission von Farbaufstrichen in den vier Grundfarben (. . . roter, — gelber, — — grüner, — · — blauer Aufstrich).

schiedenfarbigen Anstrichen. Man schließt aus der Schwärzung, die diese Anstriche hervorrufen, auf die Empfindlichkeit der Schicht für die betreffende Farbe. Der wesentliche Unterschied farbiger Anstriche gegenüber den Spektralfarben besteht darin, daß sie nicht monochromatisches Licht aussenden, sondern daß sich ihre Remission stets über das gesamte Spektrum erstreckt[2]). (Alle Anstriche sind mehr oder weniger stark verweißlicht.) In Abb. 31 sind die Remissionskurven einiger Anstrichfarben dargestellt, die dem Auge

1) Über Farbentafeln zur Prüfung farbenempfindlicher Schichten siehe Eder, Bd. III, 4 dieses Handbuches, S. 10 und 304.

2) Untersuchungen über diese Eigenschaft von Körperfarben wurden ausgeführt durch Luckiesh, Color and its applications, New York 1921.

rein rot, gelb, grün und blau erscheinen. Daß ein gelbes Pigment nicht etwa die gelbe Spektrallinie ($\lambda = 585$ mμ) remittiert, sondern den größten Teil des grünen und des roten Spektralbezirkes, ist ja bekannt. Aber auch der rote Anstrich z. B. remittiert etwa 5 % blaues Licht, so daß er auch auf einer unsensibilisierten Schicht eine gewisse Schwärzung hervorruft. Die Schwärzung, die das rote Pigment auf der Schicht hervorruft, ist also nicht ein Maß für die photographische Helligkeit des Spektrallichtes, dessen Farbe das Pigment besitzt, sondern sie entsteht durch das Zusammenwirken aller Spektrallichter in verschiedenen Intensitäten. Ferner ist, wie Abb. 9 zeigt, der Schwarzgehalt der Pigmentfarben sehr verschieden, er ist bei grünen und blauen Pigmenten im allgemeinen viel höher als bei roten und gelben. Für die Praxis ist eine Angabe über die Wiedergabe solcher Pigmentfarben oft sehr erwünscht, weil fast alle Naturfarben derartige Remissionskurven besitzen[1]).

Eine Farbentafel wurde wohl zuerst von Vogel[2]) angegeben. Als moderne Tafel sei die von der I. G. Farbenindustrie A.-G. herausgegebene sogenannte Höchster Farbentafel angeführt. Sie enthält 12 möglichst leuchtende und lichtechte Farben. Hübls Farbentafel[3]) enthält 4 Farben (Rot, Gelb, Grün, Blau), die alle den gleichen Weiß- und Schwarzgehalt besitzen. Sie sind von einem grauen Rande umgeben, dessen Schwarzgehalt mit dem der Farben übereinstimmt, sodaß auf der Aufnahme keine Farbe heller als der Rand erscheinen kann. Einen geschichtlichen Überblick über die Farbentafeln geben Prelinger[4]) und Biltz[5]).

Ähnlich wie man sich bei der Verwendung monochromatischen Lichtes (vgl. I. Abschnitt) auf die Helligkeit der Spektrallichter bezieht(Reduktion der Farbenempfindlichkeit auf ein helligkeitsgleiches Spektrum, vgl. S. 243 und 249), ist es praktisch, auch bei Benutzung von Farbentafeln die Helligkeit der Farben zu berücksichtigen. Man verfährt so, daß man jeder Farbe einen grauen Anstrich beigibt, der bei Beleuchtung mit einer bestimmten Lichtquelle (z. B. bei Tageslicht) die gleiche visuelle Helligkeit besitzt wie die zugehörige Farbe. Je

---

1) Auf die Ausdehnung des Remissionsvermögens der Naturfarben über das ganze Spektrum ist es auch zurückzuführen, daß die Pigmentfarben der Natur fast stets helligkeitsrichtiger wiedergegeben werden als Spektralfarben (vgl. S. 264).

2) H. W. Vogel, Photochemie und Beschreibung der photographischen Chemikalien, 4. Aufl., S. 334 und Tafel VIII, Berlin 1890.

3) A. v. Hübl, Phot. Korr. **43**, 157, 1906.

4) Prelinger, Kinotechnik **12**, 354, 1930.

5) M. Biltz, Kinotechnik **13**, 261, 1931.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

besser die photographische Wirksamkeit eines farbigen und des zugehörigen gleichhellen grauen Anstrichs übereinstimmt, je näher also die durch sie hervorgerufenen Schwärzungen aneinanderliegen, desto besser entspricht die Schicht bezüglich ihrer Empfindlichkeit für die betreffende Farbe dem Auge. Als erster hat Kieser[1]) eine solche Farbentafel angegeben, die neben den Farben Graufelder enthält, die bei Tageslicht die gleiche Helligkeit besitzen wie die Farben. Die Agfa-Farbentafel, die inzwischen in verbesserter Form herausgekommen ist, hat Bloch ausgedehnten Messungen unterzogen (vgl. dieses Handbuch Bd. III, 4, S. 308). Die dort und bei Bloch gemachte Angabe, Farbe und Grau hätten gleiches Reflexionsvermögen, kann zu Mißverständnissen Anlaß geben[2]). Gleich sind vielmehr die Helligkeiten der beiden Pigmente. Als Maß für die Helligkeit eines Farbanstrichs kann das Reflexionsvermögen eines bei Tageslicht gleich hellen Grau angegeben werden. In diesem Sinne ist hier Reflexionsvermögen der Pigmentfarbe gemeint.

Auf dem gleichen Prinzip beruht die Foigesche „Zielfahne“[3]), der „neutrale Farbenkreis“ von Matthaei[4]) und die Ilford-Farbentafel[5]).

Wie durch Eder in Bd. III, 4 dieses Handbuches, S. 312 näher geschildert, ist es Bloch durch Ausmessung der Schwärzungen, die die Farbfelder und die Graufelder der Agfa-Farbentafel hervorrufen, gelungen, auch quantitative Aussagen über die Farbenempfindlichkeit der geprüften Schicht zu machen. Es sind neuerdings Farbentafeln angegeben worden, die ohne eine Rechnung dieselbe Aussage zu machen erlauben. Das Prinzip dieser Tafeln besteht darin, daß jeder Farbe nicht nur ein einziges, das gleichhelle Grau zugeordnet ist, sondern eine ganze Grauskala. Sehr praktisch und allgemeiner Anwendung fähig ist die Farbentafel nach v. Lagorio[6]). Sie enthält 24 Farbstreifen in den Farben des Ostwaldschen Farbenkreises, die durch die Wellenlänge der farbgleichen Spektrallichter charakterisiert sind. Sie sind von 25 vollkommen identischen Grauskalen eingeschlossen, die 19 Stufen enthalten. Das Remissionsvermögen jeder dunkleren Stufe der Skalen

1) K. Kieser, Phot. Wochenbl. **32**, 169, 1906.

2) Reflexionsvermögen (Remissionsvermögen) eines Pigments ist derjenige Bruchteil des gesamten aufgefallenen Lichtes, der reflektiert wird.

3) Kurt Foige, Phot. Chronik **33**, 155, 1926.

4) R. Matthaei, DRGM. 936 892, Beschreibung bei K. Kieser, Phot. Ind. 1929, S. 1136.

5) Beschreibung in Phot. Rundschau 1928, S. 511.

6) A. v. Lagorio, Phot. Ind. **28**, 629, 1930.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ist um einen konstanten Faktor (1,25) niedriger als das der vorangehenden Stufe (logarithmische Abstufung), sodaß gemäß dem Fechnerschen Gesetze die Abstufung dem Auge gleichmäßig erscheint. Bei visueller Betrachtung läßt sich für jeden Farbstreifen leicht bestimmen, welche der Graustufen die gleiche Helligkeit wie der daneben liegende Farbstreifen hat. v. Lagorio verbindet diese Graufelder miteinander und erhält so eine Kurve der Helligkeit der

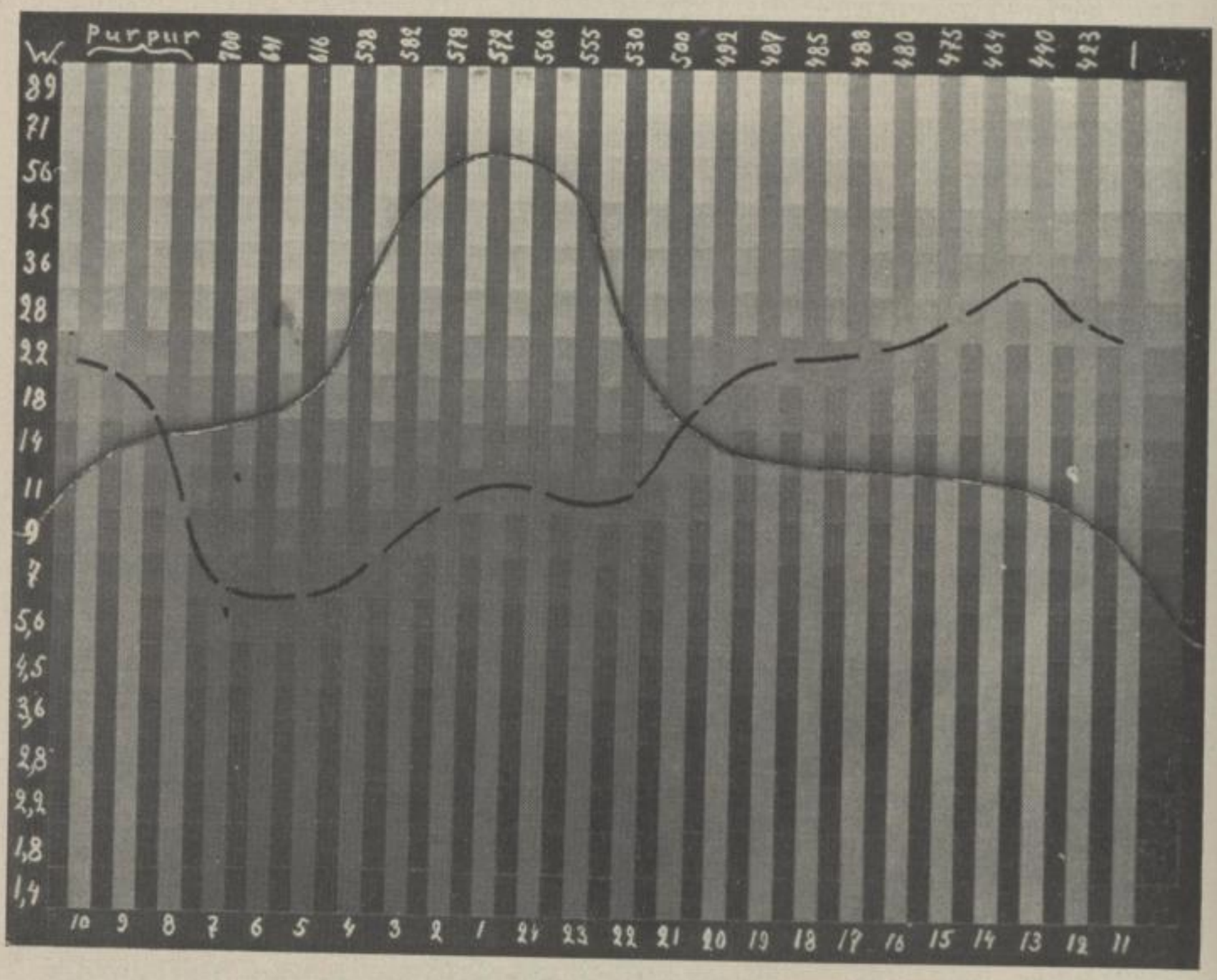


Abb. 32. Aufnahme der Farbentafel nach v. Lagorio auf orthochromatischer Schicht (— — Kurve der photographischen Wirksamkeit, — Helligkeitskurve).

Farben. Die Form dieser Kurve hängt von der gewählten Beleuchtung ab, bei elektrischem Lichte z. B. erscheinen die roten Farben heller, die blauen dunkler, die Kurve liegt daher jetzt im Gebiete der blauen Streifen bei dunkleren Graustufen als bei Tageslicht. Die Helligkeitskurve für die gewählte Beleuchtung wird auf der Tafel durch einen Draht oder durch eine schwarze Linie auf einer darüber gelegten Glasplatte markiert und mitphotographiert. Auf der Photographie werden diejenigen Felder der Grauskalen markiert, die die gleiche

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Schwärzung wie die zugehörigen Farbstreifen hervorrufen und diese Punkte ebenfalls durch eine Kurve verbunden. Der Abstand der beiden Kurven auf jedem Streifen ist ein Maß für die Güte der Farbwiedergabe. Abb. 32 und 33 zeigen Aufnahmen dieser Farbentafel auf orthochromatischer und auf panchromatischer Schicht.

v. Lagorios Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, mit Hilfe seiner Farbentafel die Farbe des für die betreffende Schicht

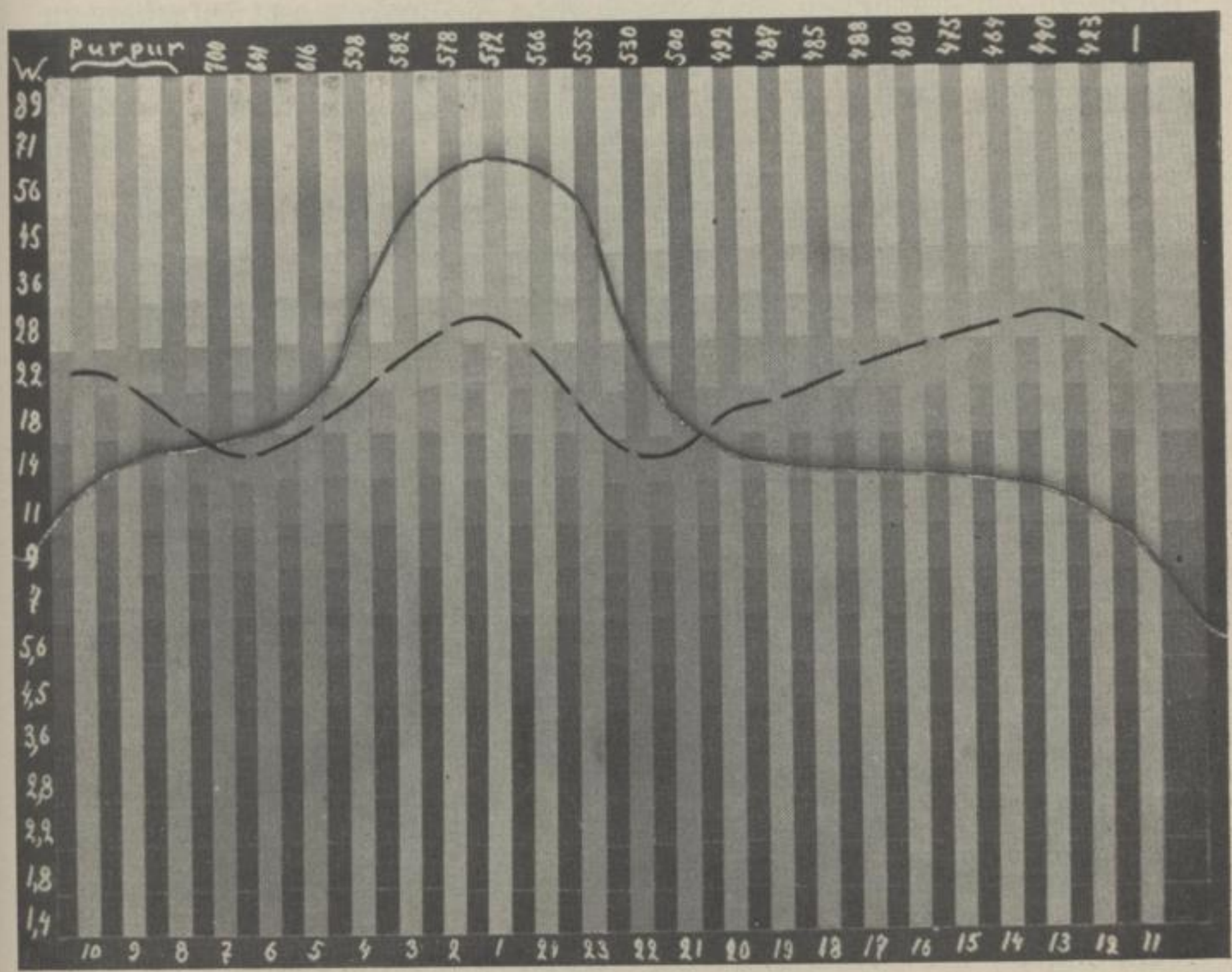


Abb. 33. Aufnahme der Farbentafel nach v. Lagorio auf panchromatischer Schicht (— — Kurve der photographischen Wirksamkeit, — Helligkeitskurve).

tonrichtigen Filters festzustellen. Das Verfahren ist weit davon entfernt, exakt zu sein, doch ist nach einer Untersuchung Kutzlebs[1]) die Methode praktisch recht brauchbar. Das Verfahren sei an Hand der Abb. 33 erläutert. Man mißt einerseits in dem Raume zwischen den Streifen 7 und 21, andererseits in den Räumen 10 bis 8 und 20 bis 11 die Längen der zwischen den beiden Kurven liegenden Farbstreifen und addiert sie; die Ergebnisse seien:

1) L. Kutzleb, Kinotechnik **12**, 383, 1930.

N mm und N_1 mm. Nun teilt man die Peripherie einer Kreisscheibe beliebigen Durchmessers in $N + N_1$ gleiche Teile und belegt mit jeder Farbe je einen Sektor, der soviel Teile umfaßt, wie Millimeter Länge des betreffenden Farbstreifens zwischen den Kurven gemessen wurden, wobei aber zu beachten ist, daß die Farben aus denjenigen Räumen der Tafel, in denen die Kurve der photographischen Wirksamkeit sich über die visuelle Helligkeitskurve erhebt, die also durch das Filter zu unterdrücken sind, durch ihre Komplementärfarben zu ersetzen sind. Natürlich müssen für die Herstellung des Kreises die gleichen Farben wie für die Farbentafel verwendet werden; die Komplementärfarben ergeben sich leicht aus der Ostwaldschen Anordnung durch die Differenz 12; als Komplementärfarbe zu Farbe 12 wäre also beispielsweise die Farbe 24 zu nehmen. Versetzt man den so hergestellten Farbenkreis in rasche Umdrehung, so entsteht durch additive Mischung die Farbe des gesuchten Filters, und ist das farbenfreie Innere mit Barytweiß belegt, so kann man sich durch Vergleich eines vor dieses gehaltenen vorhandenen Filters mit der Farbe des Farbenkreises leicht orientieren, ob es dieser entspricht bzw. in welchem Sinne es abweicht. Es zeigt sich, daß sich mit diesem Filter tatsächlich fast tonrichtige Aufnahmen der Farbentafel ergeben (die Kurve der photographischen Wirksamkeit fällt fast mit der Helligkeitskurve zusammen), natürlich nur bei Verwendung panchromatischen Materials.

Auf dem gleichen Grundsatze wie die eben beschriebene Tafel beruht die Agfa-Stufenfarbentafel[1]). Ein Vorteil dieser Tafel besteht darin, daß sie quantitative Angaben über die Farbenempfindlichkeit zu machen erlaubt, während solche aus der Aufnahme der v. Lagorioschen Tafel erst durch einige Umrechnungen hervorgehen. Die Agfa-Stufenfarbentafel besitzt ebenfalls Farbstreifen mit danebenliegenden Grauskalen. Es sind jedoch der leichteren Übersicht wegen statt 24 nur 4 Farben, nämlich Rot, Gelb, Grün, Blau in lichtechter Ausführung vorhanden. Für jede Farbe ist im Gegensatze zu v. Lagorios Anordnung eine besondere Grauskala gewählt. Das Grau, das bei Sonnenlicht ebenso hell ist wie die danebenliegende Farbe, trägt die Bezeichnung 100. Das Reflexionsvermögen der anderen Felder ist arithmetisch abgestuft. Das Feld 80 z. B. neben dem roten Streifen be-

1) E. Heisenberg und M. Biltz, Phot. Korr. **66**, 199, 1930; Veröff. der Agfa I, 60, 1930; H. Arens und J. Eggert, Zeitschr. wiss. Phot. **29**, 255, 1930; Veröff. der Agfa I, 40, 1930.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sitzt 80 % des Reflexionsvermögens des Feldes 100 neben Rot. Auf einer tonrichtigen Aufnahme haben die von den Farbstreifen herrührenden Stellen die gleiche Schwärzung wie die danebenliegenden „100"-Felder, die „Farbwiedergabe", wie der hierfür gewählte quantitative Ausdruck lautet, ist 100. Stimmt die Schwärzung, die der Farbstreifen hervorruft, etwa mit der Schwärzung überein, die das zugehörige Feld 60 hervorruft, so ist die Farbwiedergabe = 60. Die Farbwiedergabe ist definiert als das 100 fache des Verhältnisses der Reflexionsvermögen zweier grauer Pigmente, von denen das eine für die photographische Schicht, das andere für das Auge ebenso hell ist wie die Farbe.

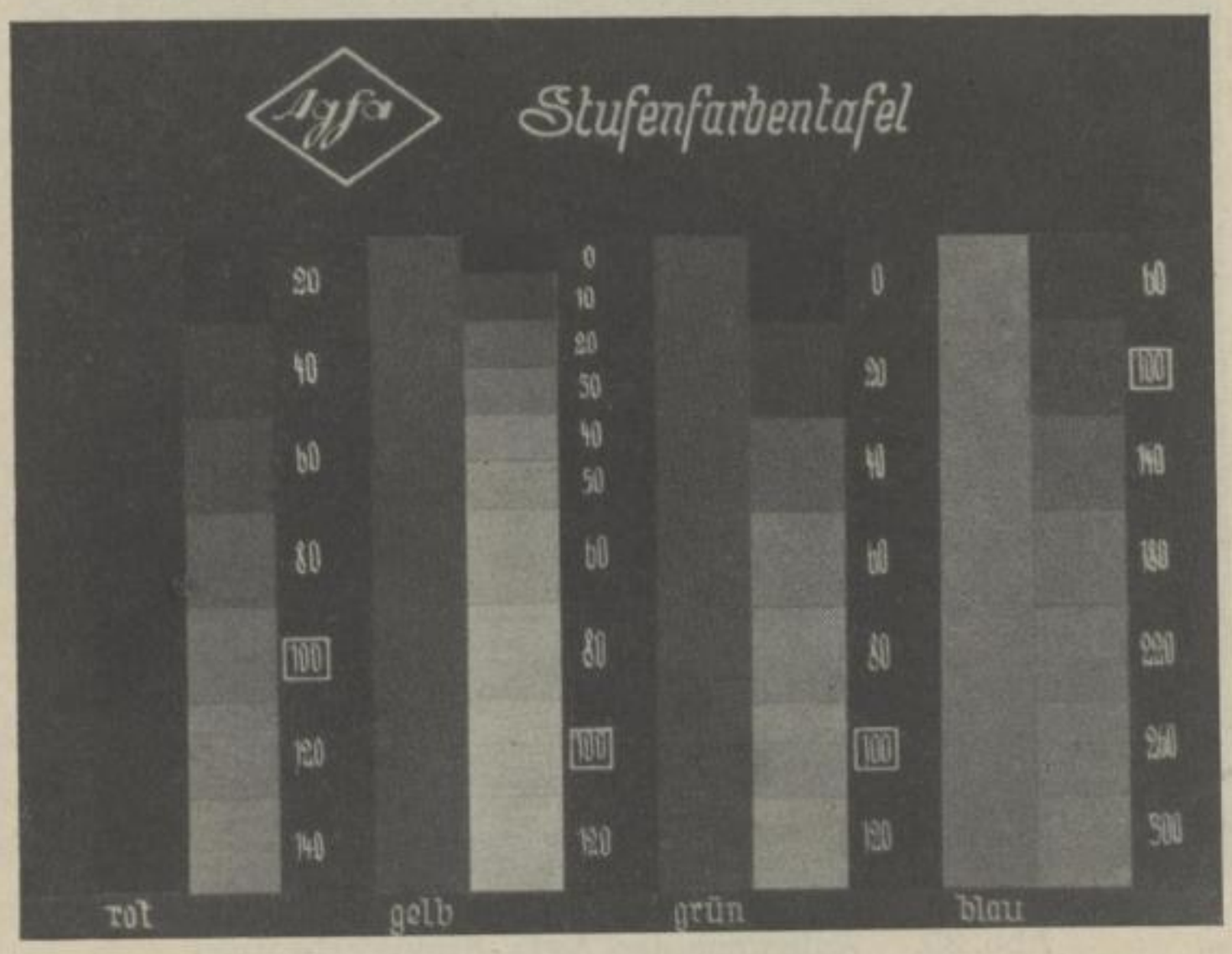


Abb. 34. Aufnahme der Agfa-Stufenfarbentafel auf orthochromatischer Schicht.

Aufnahmen der Tafel auf orthochromatischer und auf panchromatischer Schicht zeigen die Abb. 34 und 35. Auch diese Tafel kann zur Bestimmung des Grades der Tonrichtigkeit von Filtern dienen, indem man unter Vorschaltung des zu prüfenden Filters eine Aufnahme der Stufenfarbentafel macht und auf ihr die Wiedergabe der vier Farben abliest. Je näher die Farbwiedergabe an 100 liegt, desto besser tonrichtig arbeitet die Schicht in Verbindung mit dem zu prüfenden Filter für die betreffende Farbe.

Es ist grundsätzlich unmöglich, völlig tonrichtige Aufnahmen zu erzielen, tonrichtig in dem Sinne verstanden, daß jede Farbe die-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

selbe Schwärzung hervorruft wie das gleich helle Grau. Es ist nämlich die photographische Wirksamkeit und wahrscheinlich auch die visuelle Helligkeit von Farben nicht streng additiv. Infolgedessen arbeitet selbst eine Schicht, auf der — in Verbindung mit einem Filter — ein helligkeitsgleiches Spektrum (von 410 bis 690 mμ) überall gleiche Schwärzung hervorruft, nicht vollkommen tonrichtig. Doch sind die Abweichungen so gering, daß sie das Auge auf Photographien von Farbentafeln zwar wahrzunehmen vermag, auf Photographien von Gegenständen der Natur jedoch wohl kaum mehr.

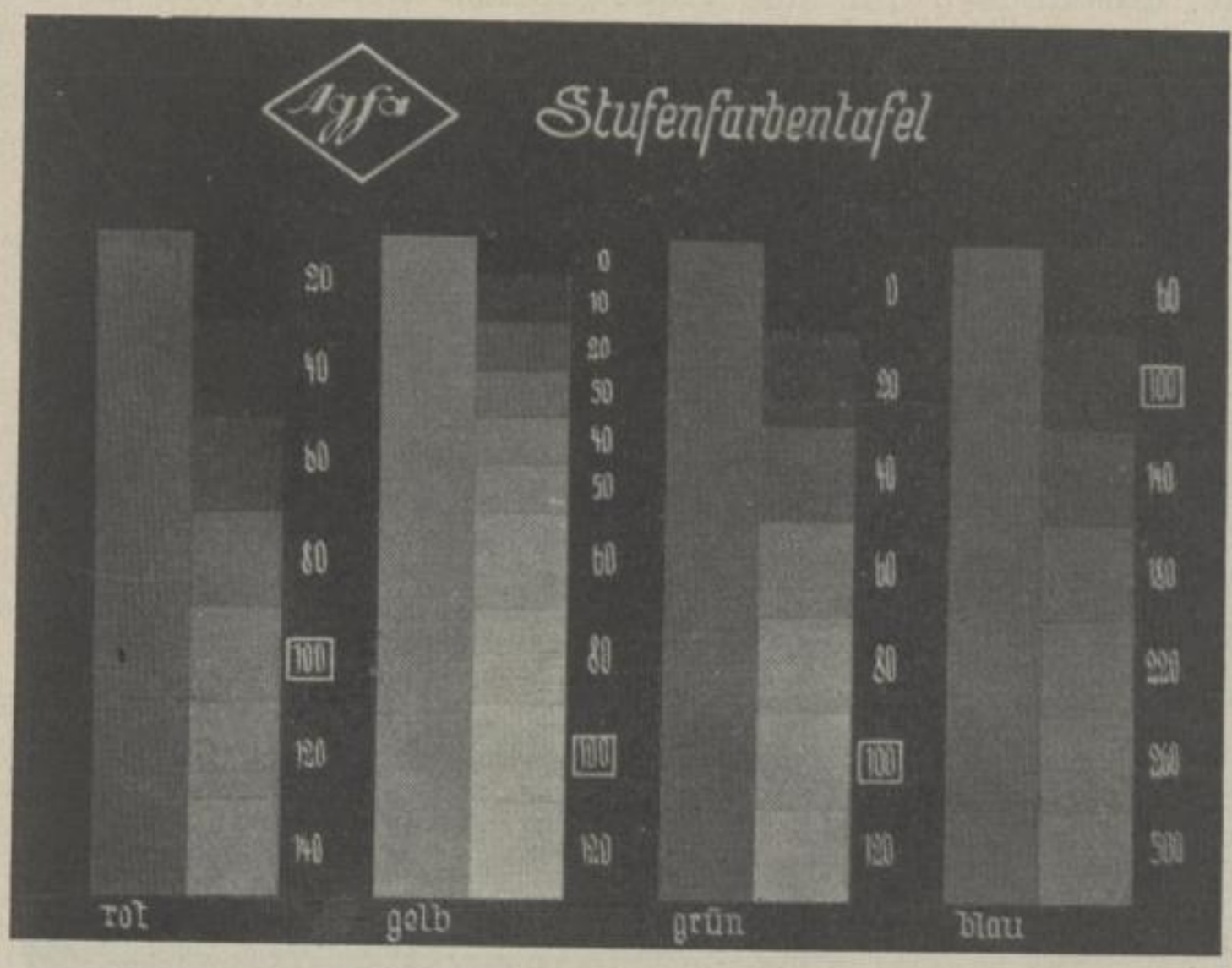


Abb. 35. Aufnahme der Agfa-Stufenfarbentafel auf panchromatischer Schicht.

III. Farbentransparente.

Von dem Arbeiten mit Farbentransparenten[1]) ist bereits in Bd. III, 4 dieses Handbuches, S. 281 und S. 398 die Rede gewesen. Man erhält mit ihrer Hilfe Ergebnisse, die nicht so exakt sind, wie die aus dem Spektrum, und nicht so anschaulich, wie die mit den Farbentafeln erhaltenen. In vielen Fällen wird man aber die Benutzung von Farbentransparenten wegen des besonders bequemen Arbeitens

1) Wir wählen diesen Ausdruck statt des üblichen Ausdruckes „Farbensensitometer", weil er korrekter ist (auch Farbentafeln sind eigentlich Sensitometer) und auch anschaulicher.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

mit ihnen vorziehen. Einfaches Kopieren einer Vorlage genügt, um ein Bild von der Farbenempfindlichkeit des Materials zu erhalten.

Für die Größe der gesamten Sensibilisierung gibt bereits die Kopie eines Schwärzungskeiles mit und ohne Gelbfilter ein Maß. Eine feinere Unterteilung liefert die Verwendung eines Keiles mit mehreren Filtern, z. B. einem Rot-, einem Gelb-, einem Grün- und einem Blaufilter (Eder[1]). Eder reduziert alle hinter den Farbenskalen gefundenen „relativen Farbenempfindlichkeiten" auf die „ideale" 100proz. Filtertransparenz. Die so erhaltenen Empfindlichkeitsangaben sind für viele Zwecke ausreichend.

Exakte Zahlenangaben, die die Empfindlichkeit einer Schicht für zwei Spektralzonen charakterisieren, erhält man bei Verwendung des Hübl schen Systems der Farbensensitometrie[2]). Man belichtet die zu prüfende Schicht mit Tageslicht oder einer anderen konventionellen Lichtquelle hinter einem Graukeile, der drei von Hübl genau festgelegte und die Spektralzonen recht scharf abschneidende Filter, ein Blaufilter, ein Gelbfilter und ein Rotfilter trägt. Auf der Schicht erhält man drei verschieden lange Streifen. Man vergleicht die Streifen miteinander, indem man die Platte (den Film) an den Rändern der Streifen entlang auseinanderschneidet und die Streifen so lange gegeneinander verschiebt, bis sie in ihrer mittleren Schwärzung übereinstimmen. Aus der Größe der hierzu notwendigen Verschiebung erhält man durch eine einfache Rechnung, die auch die unvollständige Transparenz des Blaufilters für das Blaugebiet berücksichtigt, zwei Zahlen, die Hübl mit „Grünempfindlichkeit" v_g und „Rotempfindlichkeit" v_r bezeichnet. Diese Zahlen besitzen folgende Bedeutung: Man denkt sich das Spektrum der Lichtquelle in 3 Zonen zerlegt, innerhalb deren sich der Farbton nur wenig ändert. Es sind dies die Zonen „Rot" vom Infrarot bis etwa 585 mμ, „Grün" von etwa 585 mμ bis etwa 495 mμ, „Blau" von etwa 495 mμ bis zum Ultraviolett. Faßt man die Farben innerhalb eines jeden dieser drei Spektralgebiete zusammen, etwa durch eine Sammellinse, und belichtet die photographische Platte mit diesen drei Lichtern, so muß man, um gleiche Schwärzung zu erhalten, mit den einzelnen Gebieten verschieden intensiv belichten. Muß man mit dem Grüngebiet n mal so intensiv belichten wie mit dem Blaugebiet, so ist die Grünempfindlichkeit $v_g = 1/n$. Entsprechend ist die Rotempfindlichkeit v_r definiert.

1) J. M. Eder, Ein neues Graukeilphotometer für Sensitometrie usw., Halle a. d. S. 1920. Vgl. auch Eder, Bd. III, 4 dieses Handbuches, S. 398.

2) A. v. Hübl, Phot. Korr. **64**, 229, 265, 299, 332, 1928.

Eine nach dieser Methode durchgeführte Bestimmung der Grünempfindlichkeit und der Rotempfindlichkeit ergab für eine orthochromatische Schicht (Blauempfindlichkeit = 1 gesetzt) $v_g = 0{,}13$, $v_r = 0$, für eine panchromatische Schicht $v_g = 0{,}21$, $v_r = 0{,}19$. Die Hüblsche Methode ist zum Vergleiche der Farbenempfindlichkeit verschiedener Emulsionen sehr geeignet. Durch Berücksichtigung der Helligkeit der drei gewählten Spektralbezirke läßt sich aus den Zahlen auch ein Anhalt darüber gewinnen, wie weit das Material bei der Wiedergabe eines Spektrums tonrichtig arbeitet. (Nach Hübls Feststellungen verhalten sich die Helligkeiten der drei Spektralgebiete im Sonnenspektrum wie 1 : 7 : 5.) Der Grad der tonrichtigen Wiedergabe von Pigmentfarbe läßt sich aus den Hübl-Zahlen nur mit Hilfe einer Umrechnung, die Heisenberg und Biltz[1]) durchgeführt haben, errechnen.

Eine weitere Zergliederung der Farbenempfindlichkeit strebt Neugebauer[2]) an durch Verwendung von 10 Farbfiltern, die ebenfalls auf einem Graukeile angebracht sind. Er berücksichtigt auch die Helligkeit des durch seine Filter hindurchgehenden Lichtes, indem er die Empfindlichkeiten auf die Helligkeit des hellsten, eines tiefgrünen Filters bezieht. Der Mangel dieses Systems besteht darin, daß das die Filter durchdringende Licht kein scharf abgegrenztes Spektralgebiet darstellt, sondern daß sich die Durchlässigkeitsgebiete der Filter stark überschneiden, wie dies bei Verwendung so vieler Filter kaum zu vermeiden ist. Andererseits sind aber die Durchlässigkeitsgebiete der Filter viel enger, als es die Remissionsgebiete von natürlichen Körperfarben im allgemeinen sind.

Die Durchlässigkeitskurve der Filter eines Farbentransparentes der Remissionskurve natürlicher Pigmente anzupassen, hat Eder vorgeschlagen (Bd. III, 4, S. 275). Man könnte daran denken, nach diesem Grundsatze ein Farbentransparent herzustellen, das der Stufenfarbentafel ganz analog gebaut ist: Farbstreifen und daneben Grauleitern, deren Durchlässigkeitskurven genau den Remissionskurven der farbigen und der grauen Felder der Stufenfarbentafel entsprechen. Kopieren eines solchen Keiles würde genau das gleiche ergeben, wie das immerhin umständlichere Photographieren einer Stufenfarbentafel. Der Nachteil ist, daß das Format des Prüflings dem des Transparentes gleich sein muß, so daß dieses Verfahren z. B. für Kinefilm kaum in Betracht kommt.

---

1) E. Heisenberg und M. Biltz, Phot. Korr. **66**, 198, 1930; Veröff. der Agfa I, 56, 1930.

2) P. V. Neugebauer, Phot. Rundschau **60**, S. 12, 1923.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

VIERTER ABSCHNITT.

LICHTFILTER

von

Dr. M. Biltz-Dessau.

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die speziell für photographische Zwecke benutzten Lichtfilter. Nicht behandelt werden besonders die monochromatischen Filter, die nur für rein wissenschaftliche Zwecke verwandt werden und über die schon oft berichtet worden ist[1]).

Nach der Art des Materials, aus denen die Filter bestehen, kann man sie folgendermaßen einteilen:

I. Flüssigkeitsfilter.

Flüssigkeitsfilter sind am leichtesten herzustellen und haben bei Verwendung von Trögen aus planparallelem Spiegelglase eine völlig homogene Schicht. Wegen ihrer wenig bequemen Handhabung kommen sie aber heutzutage fast nur für wissenschaftliche Zwecke in Frage. Über Flüssigkeitsfilter zur Herstellung von künstlichem Tageslichte vgl. S. 272.

II. Glasfilter.

In der Masse gefärbte Glasfilter sind neuerdings von verschiedenen Firmen in den Handel gebracht worden. Sie sind hergestellt durch Zufügen von Farboxyden, die salzartig, z. B. als Silikate, in Glasflüssen gelöst sind. Zum Teile sind es solche Stoffe, die zunächst ebenfalls salzartig gelöst sein mögen, durch geeignete Temperaturbehandlung aber kolloid ausgefallen sind. Die „Glastechnischen Berichte“ der letzten Jahre geben eine gute Übersicht.

---

1) Eine übersichtliche tabellarische Zusammenstellung ist zu finden bei Coehn und Jung in Hays Handb. d. wiss. Phot. Bd. III, 23—28, 1929. Die Extinktionskurven einer Reihe von Filterfarbstoffen sind zusammengestellt von F. Leiber, Jahrbuch der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt 1930, 501.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

III. Gelatinefilter.

Gelatinefilter mit und ohne Glasunterlage sind die in der Photographie bisher noch gebräuchlichsten Filter. Die in den Abb. 37 bis 40 dargestellten Extinktionskurven beziehen sich sämtlich auf Gelatinefilter. Sie sind in reicher Auswahl im Handel zu haben.

Nach ihrem Verwendungszwecke können die Lichtfilter für photographische Zwecke folgendermaßen eingeteilt werden:

1. Korrektions- und Effektfilter.

Diese Filter werden meist unmittelbar vor das Objektiv des Aufnahmeapparates gebracht. Sie haben den Zweck, das Intensitätsverhältnis des von den verschiedenen Farben des aufzunehmenden Gegenstandes ausgesandten Lichtes so abzuändern, daß mehr oder weniger tonrichtige Bilder entstehen oder ein besonderer Effekt auf ihnen erzielt wird.

Die von den Firmen als „tonrichtig“ in den Handel gebrachten Filter sind das im exakten Sinne (vgl. S. 263) nicht. Es ist stets ein Kompromiß zwischen Tonrichtigkeit und Verlängerungsfaktor[1]) geschlossen.

2. Filter für Teilnegative.

Zur Herstellung von Teilnegativen (sog. Farbauszügen) für die Herstellung farbiger Photographien nimmt man das Objekt mehrere Male hinter speziellen Farbfiltern auf panchromatischem Material auf.

3. Schutzfilter.

Die Filter werden in der Dunkelkammer verwandt, um die photographischen Schichten gegen schädliches Licht zu schützen.

4. Filter für sensitometrische Zwecke.

Es werden zur Herstellung von Farbentransparenten (Farbensensitometern, vgl. S. 258) verschiedenfarbige Filter gebraucht. Ferner fallen unter diese Rubrik Graukeile für sensitometrische Zwecke.

---

1) Mit Verlängerungsfaktor eines Filters für eine photographische Schicht bezeichnet man den Faktor, mit dem man die Belichtungszeit bei einer Aufnahme auf der Schicht ohne Filter multiplizieren muß, um die Belichtungszeit zu erhalten, die die gleiche Aufnahme mit dem Filter verlangt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

1. Korrektions- und Effektfilter.

Korrektionsfilter.

Die Korrektionsfilter „korrigieren" das von dem Aufnahmegegenstande auf das Objektiv der Kamera fallende Licht so, daß mehr oder weniger „tonrichtige" Bilder entstehen. Über den Begriff der Tonrichtigkeit ist im Abschnitte über Farbensensitometrie das Nötige gesagt worden. Es sei hier nur kurz wiederholt: Wir empfinden die Naturfarben auf einem Bilde als tonrichtig wiedergegeben, wenn ihr Helligkeitsverhältnis auf dem Bilde ebenso ist, wie es das menschliche Auge in der Natur empfindet. Um dies zu erreichen, muß die Intensität derjenigen Farben, deren photographische Wirksamkeit auf die Schicht größer ist als ihre visuelle Helligkeit, durch ein Lichtfilter abgeschwächt werden. In vollkommener Weise ist das allerdings nur bei solchen Schichten möglich, die im ganzen sichtbaren Spektrum eine ausnutzbare Empfindlichkeit zeigen, also bei panchromatischen Schichten. Bei orthochromatischen Schichten muß man sich mit tonrichtiger Wiedergabe der blauen und der grünen Farben begnügen. Bei unsensibilisierten, also nur für eine Farbe (Blau) empfindlichen Schichten hat die Verwendung eines Lichtfilters überhaupt keinen Zweck.

Es ist möglich, für eine panchromatische Schicht die Absorptionskurve des tonrichtigen Filters exakt zu berechnen, und zwar ist sie identisch mit der auf S. 250 abgebildeten Kurve (Abb. 30), welche die Empfindlichkeit für ein helligkeitsgleiches Spektrum darstellt, d. h. also die photographische Wirksamkeit der verschiedenen Spektrallichter eines helligkeitsgleichen Spektrums auf die Schicht[1]). Denn damit sämtliche Spektrallichter des helligkeitsgleichen Spektrums die gleiche Schwärzung auf der Schicht hervorrufen, also tonrichtige Wiedergabe erreicht wird, muß die photographische Wirksamkeit aller Lichter auf den gleichen Betrag gebracht werden. Für den praktischen Gebrauch verschiebt man die Kurve parallel mit sich selbst, so daß ihr tiefster Punkt den Wert $\log \mathrm{Empf}_H = 0$ erreicht. Dann stellt sie die Absorptionskurve des tonrichtigen Filters dar, wenn man die Ordinate mit „Extinktion" (Schwärzung) des Filters bezeichnet (Abb. 36)[2]). Es sei hier besonders auf die von

1) Literatur: L. A. Jones, Phot. Ind. 1927, 1176; H. Arens und J. Eggert, Veröff. d. Agfa I, 35, 1930.

2) Diese Aussage gilt völlig streng nur unter der Voraussetzung, daß die Gradation der Schicht von der Wellenlänge des Lichtes unabhängig ist. Dies ist für die vorliegende Betrachtung mit genügender Annäherung der Fall.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Arens und Eggert nachgewiesene Tatsache hingewiesen, daß ein so beschaffenes tonrichtiges Filter ganz unabhängig von der Beleuchtung tonrichtig arbeitet. Es gibt also z. B. bei Tageslicht die Tonabstufungen, die das Auge bei Tageslicht empfindet, bei dem Lichte einer Kerze die Tonabstufungen, die das menschliche Auge bei Kerzenlicht empfindet.

In der Praxis begnügt man sich stets mit Annäherungen an die tonrichtige Wiedergabe, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Völlig tonrichtige Wiedergabe verlangt wie gesagt Schichten, die im ganzen sichtbaren Gebiete eine ausnutzbare Empfindlichkeit besitzen. So ist es selbstverständlich nicht möglich, mit unsensibilisierten oder orthochromatischen Schichten eine solche Wiedergabe zu erhalten.

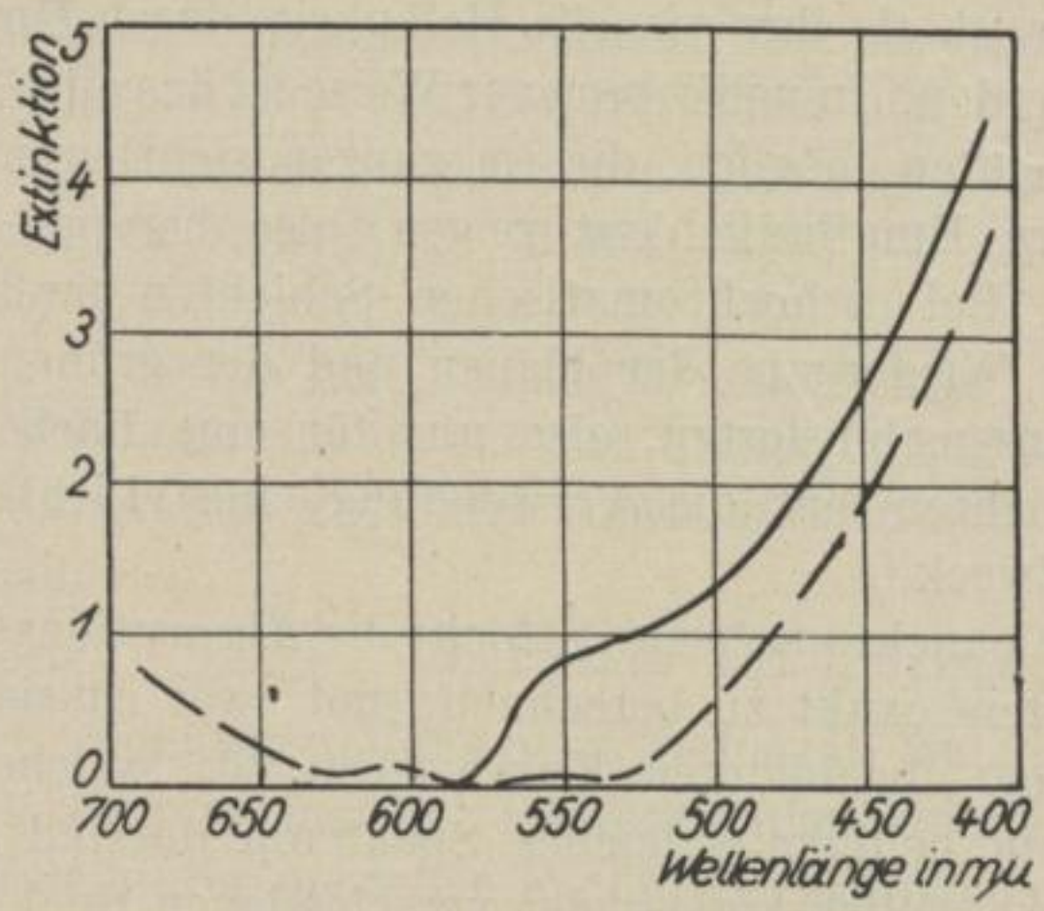


Abb. 36. Extinktionskurve eines für eine orthochromatische (—) und eines für eine panchromatische (— —) Schicht tonrichtigen Filters.

2. Filter, die die in Abb. 36 gezeichneten Formen der Absorptionskurven haben, sind exakt nicht herstellbar.

3. Das tonrichtige Filter verschluckt gerade da das meiste Licht, wo die Schicht am empfindlichsten ist, nämlich im ultravioletten und violetten Gebiete. Infolgedessen wird die Allgemeinempfindlichkeit der Schicht stark heruntergesetzt, das Filter besitzt einen hohen Verlängerungsfaktor[1]).

4. Dem Auge fallen kleine Abweichungen von der Tonrichtigkeit nicht auf.

5. Die Naturfarben kommen fast stets besser tonrichtig als die ihnen im Farbtone entsprechenden Spektralfarben (vgl. darüber S. 252).

Immerhin dürfte es am rationellsten sein, bei der Herstellung eines Korrektionsfilters von der Kurve des exakt tonrichtigen Filters auszugehen und nun das Korrektionsfilter so herzustellen, daß der gün-

1) Definition siehe S. 262, Anm. 1.

stigste Kompromiß zwischen den unter 1 bis 3 genannten Faktoren geschlossen wird. Für orthochromatische Schichten kommen nur Gelbfilter in Betracht, die mehr oder weniger von blauen, violetten und ultravioletten Teilen des einfallenden Lichtes absorbieren. Die Kurve des tonrichtigen Gelbfilters (tonrichtig natürlich nur für Blau und Grün) für eine orthochromatische Schicht des Handels zeigt Abb. 36. Extinktionskurven einiger Handelsgelbfilter sind in Abb. 37 dargestellt. Dem für die genannte orthochromatische Schicht tonrichtigen Gelbfilter kommt, wie man sieht, das Filter 4 am nächsten, doch ist dessen Extinktionskurve etwas zu steil. Auch für panchromatische Schichten begnügt man sich im allgemeinen mit Gelbfiltern, die entsprechend geringe Verlängerungsfaktoren besitzen. Ein tonrichtiges Filter müßte, wie Abb. 36 zeigt, auch noch einen Teil des roten Lichtes absorbieren. Auch solche Filter, die eine gelbgrüne Farbe besitzen, sind im Handel (Abb. 38).

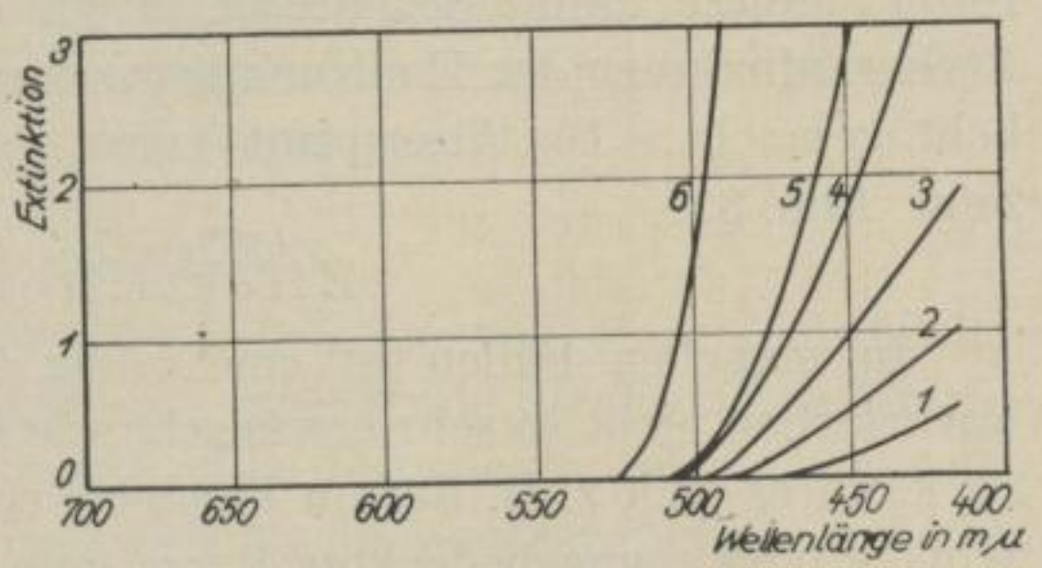


Abb. 37. Extinktionskurven einiger Gelbfilter des Handels.

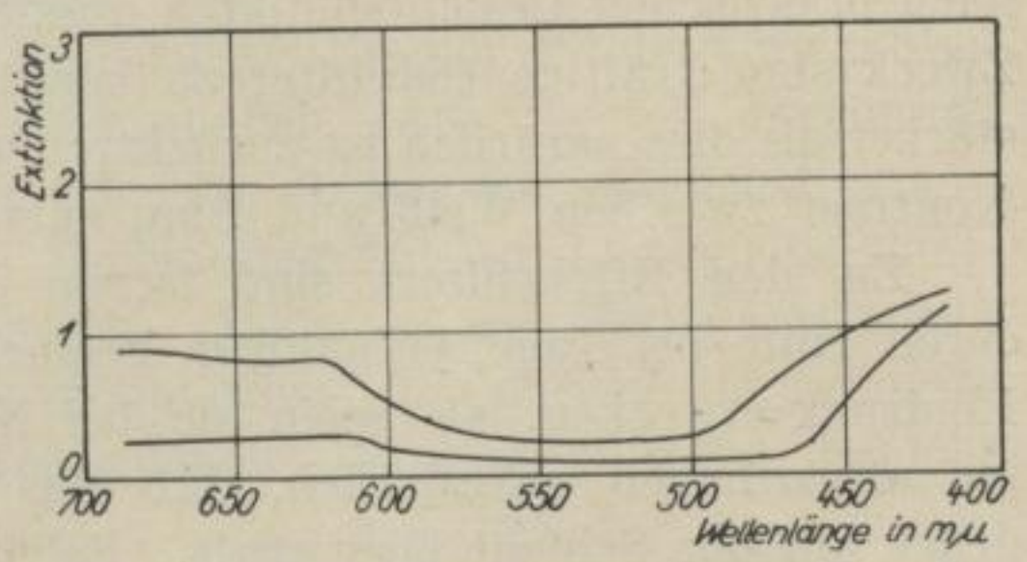


Abb. 38. Extinktionskurven „tonrichtiger" Handelsfilter.

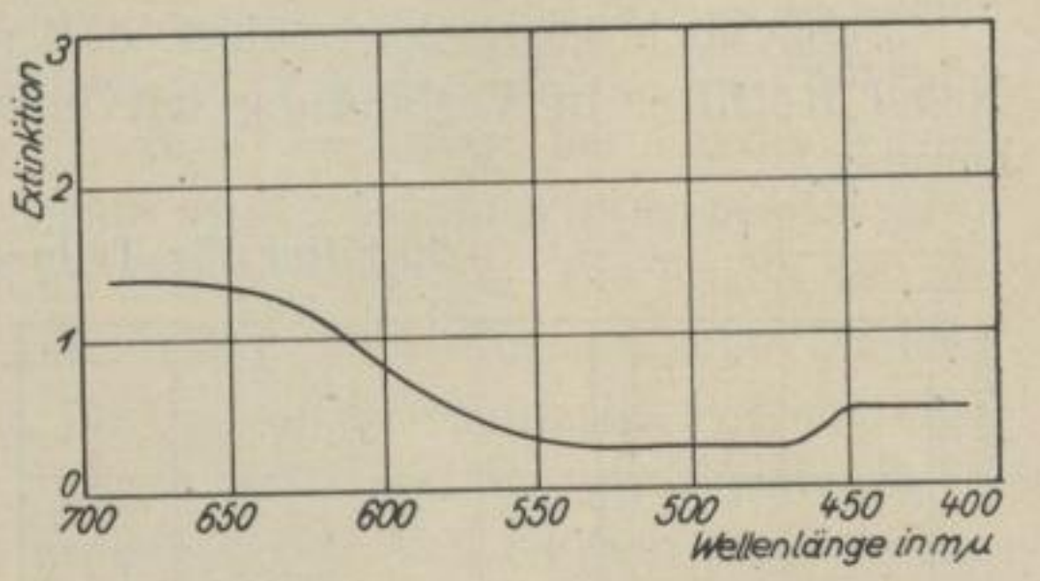


Abb. 39. Extinktionskurve eines Handelsfilters, das bei Aufnahmen auf panchromatischer Schicht bei Glühlampenlicht tageslicht-tonrichtige Bilder ergibt.

Es sei schließlich noch ein Korrektionsfilter besonderer Art erwähnt. Bei Einschaltung dieses Filters ergibt sich auf Aufnahmen mit panchromatischer Schicht, die bei elektrischem Glühlichte gemacht sind, eine Tonabstufung, die der entspricht, die das

menschliche Auge bei Tageslicht wahrnimmt. Auch dieses Filter kann errechnet werden, worauf aber hier nicht näher einzugehen ist. Das Filter besitzt dann Bedeutung, wenn es sich darum handelt, auf Atelieraufnahmen den Eindruck hervorzurufen, als seien sie bei Tageslicht gemacht. Die Absorptionskurve eines derartigen Handelsfilters zeigt Abb. 39.

Effektfilter.

In manchen Fällen ist eine völlig tonrichtige Wiedergabe der Naturfarben nicht so sehr erwünscht wie irgendein besonderer Effekt. So kann es sich z. B. darum handeln, ein kräftiges Abheben weißer Wolken oder schneebedeckter Berge vom blauen Himmel zu erzielen. Man hat in solchen Fällen andere Filter zu verwenden, und zwar läßt sich deren Extinktionskurve nicht theoretisch festlegen, sondern ist nach praktischen Gesichtspunkten auszuwählen. Für den gedachten Zweck sind kräftige Gelbfilter zu benutzen, die die blauen Farben stärker als dies natürlich ist zurücktreten lassen, so daß ein kräftiger Kontrast zwischen Weiß und Blau entsteht.

Zu den Effektfiltern sind ferner die Filter zu rechnen, mit deren Hilfe bei Tage Aufnahmen gemacht werden können, die den Eindruck erwecken, als seien sie bei Nacht gemacht. Hier ist es im wesentlichen erforderlich, daß das Himmelsblau keinen Eindruck auf der Schicht hervorruft. Es müssen deshalb sehr kräftige Gelbfilter, besser noch Orange- und Rotfilter, in Verbindung mit panchromatischen Schichten Verwendung finden.

Schließlich sei noch erwähnt, daß man zur Durchdringung von Nebel Rotfilter in Verbindung mit infrarotempfindlichen Schichten benutzt.

2. Filter für Teilnegative.

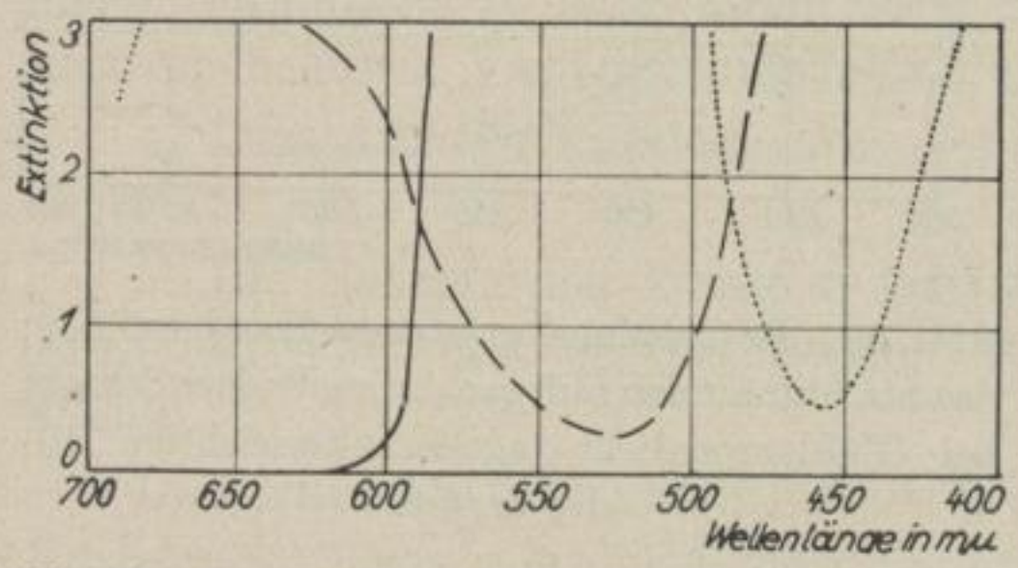


Abb. 40. Extinktionskurven von Lichtfiltern zur Herstellung von Teilnegativen (— Rotfilter, — — Grünfilter, ... Blaufilter).

Zur Herstellung von Teilnegativen für die Zwekke des Mehrfarbendruckes (der sog. substraktiven Methode) und der Mehrfarbenprojektion (der sog. additiven Methode) verwendet man Aufnahmefilter, die eine zu der Farbe des gewünschten Teilbildes komplementäre Farbe besitzen. Abb. 40 gibt die

Extinktionskurven eines handelsüblichen Filtersatzes für diese Zwecke. Die zur Projektion der Teilnegative zu benutzenden Filter stimmen in ihren Farben mit den Teilbildern überein. Sie müssen in ihren Durchlässigkeiten so auf die Lichtquelle abgestimmt sein, daß alle drei zusammen rein Weiß ergeben.

3. Schutzfilter.

Die Dunkelkammerschutzfilter sollen die von einer Lichtquelle (meist einer elektrischen Glühlampe) ausgehende Strahlung so filtern, daß das hindurchgehende Licht eine festgelegte und zwar sehr geringe photographische Wirksamkeit für die photographische Schicht besitzt, andererseits aber doch möglichst hell ist. Für jede Lichtquelle und jede Schicht gibt es ein ganz bestimmtes Schutzfilter, das dieser Bedingung entspricht.

Die Farbe dieses Filters ist abhängig von der Art der verwandten Lichtquelle. Sie wird folgendermaßen experimentell bestimmt: Man belichtet die Schicht durch eine Reihe von möglichst monochromatischen Filtern, die in Verbindung mit der Lichtquelle sämtlich ein gleichhelles Licht liefern. Dann ist die Farbe desjenigen Filters die geeignetste für ein Schutzfilter, hinter dem die geringste Schwärzung auf der zu verwendenden photographischen Schicht hervorgerufen wird[1]).

Die günstigste Schutzfilterfarbe für eine photographische Schicht läßt sich exakt aus der Empfindlichkeitskurve der Schicht für ein helligkeitsgleiches Spektrum (Abb. 30, S. 250) entnehmen. Die Farbe nämlich, die auf der Schicht (bei gleicher Helligkeit aller Farben) die geringste Schwärzung hervorruft, ist diejenige, bei der die Kurve ihr Minimum hat. Das günstigste Dunkelkammerfilter besitzt also für diese Farbe das Maximum an Durchlässigkeit. Die Farbe hat für die in Abb. 30, S. 250 charakterisierte orthochromatische Schicht eine Wellenlänge von 630 mμ, für die panchromatische Schicht eine Wellenlänge von 570 mμ[2]). Doch sind für die panchromatische Schicht andere Wellenlängen zwischen 530 und 630 mμ fast ebenso günstig. Es muß nun hier noch ein anderer Faktor berücksichtigt werden. Ist nämlich die Dunkelkammerbeleuchtung sehr schwach, so tritt das Purkinje-Phänomen in Erscheinung, d. h. die Kurve der Helligkeitsempfindung ist jetzt, bei Dunkeladaption des Auges,

---

1) Siehe u. a. C. E. K. Mees und J. K. Baker, Brit. Journ. of Phot. 54, 480, 1907. H. Arens und J. Eggert, Zeitschr. wiss. Phot. **24**, 229, 1926.

2) Vgl. jedoch weiter unten.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

eine andere als bei Helladaption, das Maximum der Augenempfindlichkeit ist jetzt nach kürzeren Wellenlängen zu verschoben. Für diesen Fall darf zur Konstruktion der Kurve nicht von einem Spektrum ausgegangen werden, das bei Helladaption helligkeitsgleich

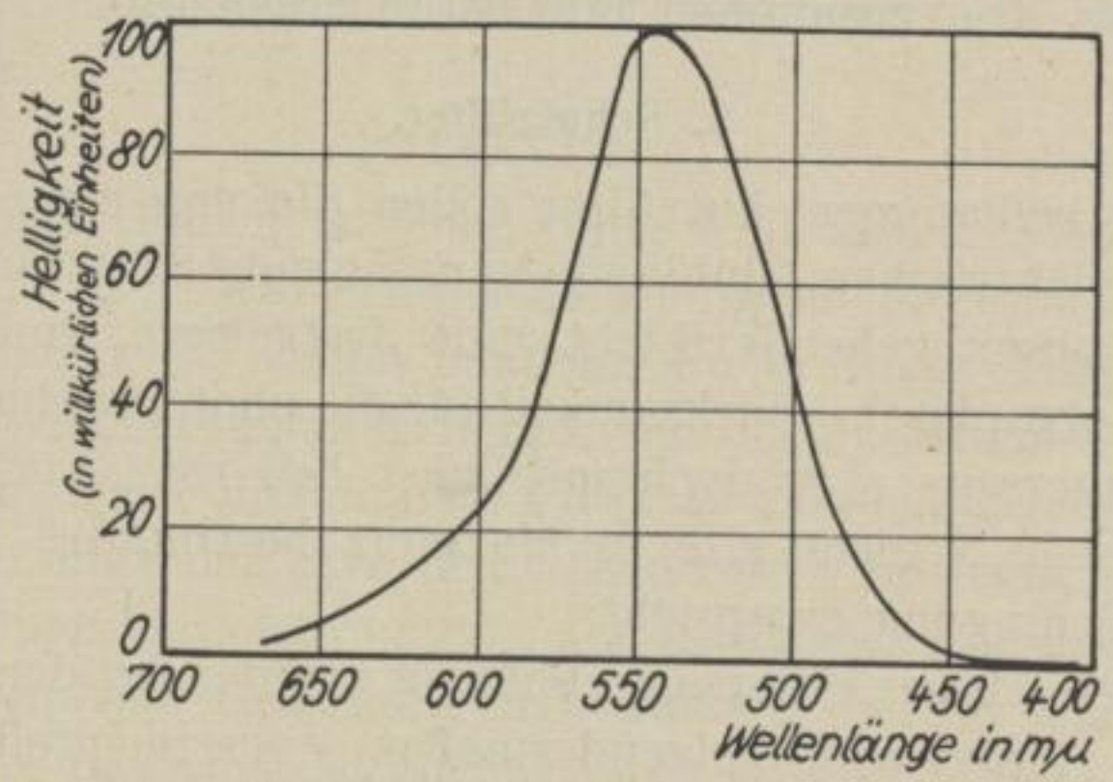


Abb. 41. Helligkeit des Spektrums einer Hefner-Lampe bei Dunkeladaption.

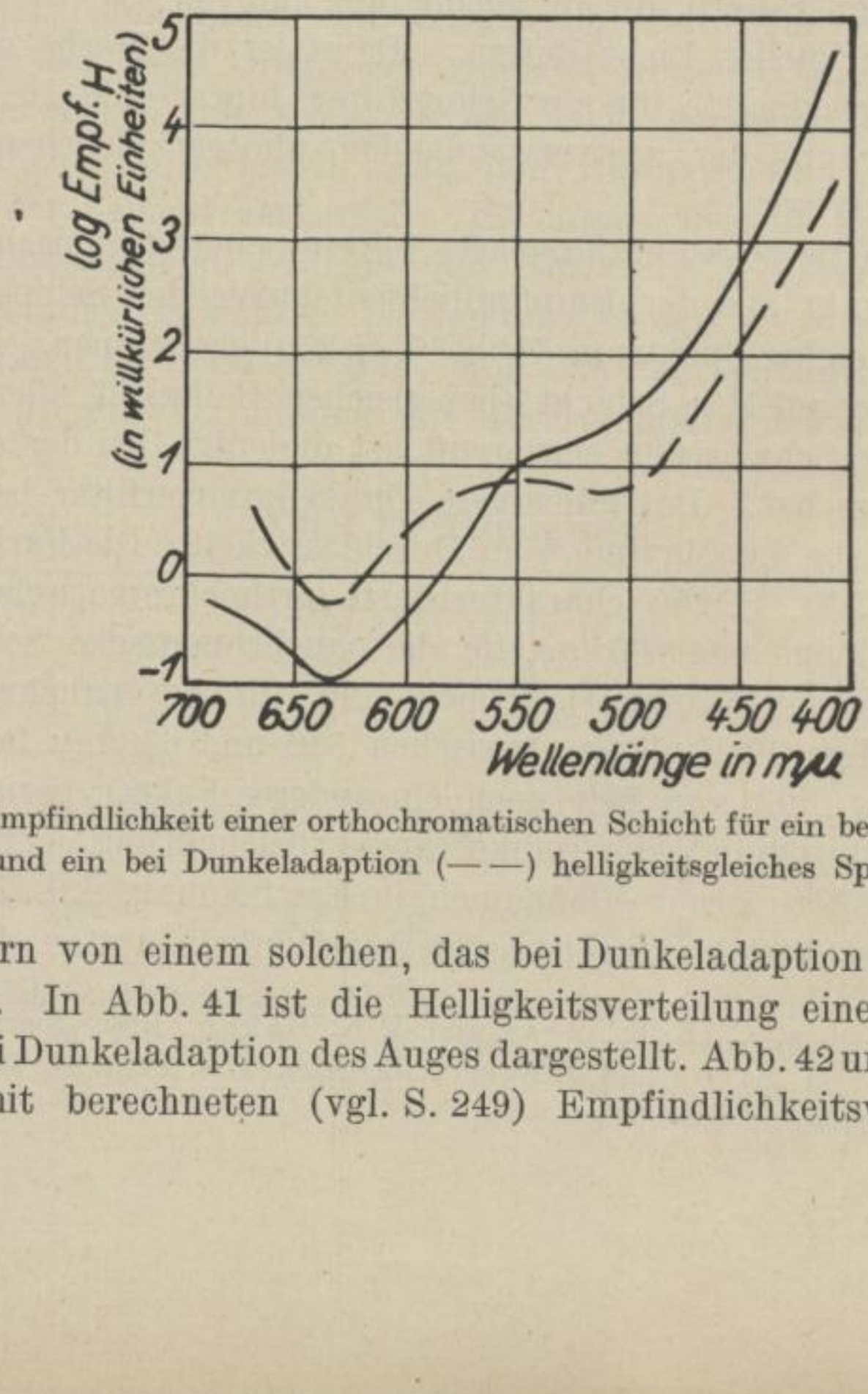


Abb. 42. Empfindlichkeit einer orthochromatischen Schicht für ein bei Helladaption (—) und ein bei Dunkeladaption (— —) helligkeitsgleiches Spektrum.

ist, sondern von einem solchen, das bei Dunkeladaption helligkeitsgleich ist. In Abb. 41 ist die Helligkeitsverteilung einer Hefner-Lampe bei Dunkeladaption des Auges dargestellt. Abb. 42 und 43 zeigen die hiermit berechneten (vgl. S. 249) Empfindlichkeitswerte einer

orthochromatischen und einer panchromatischen Schicht für ein bei Dunkeladaption helligkeitsgleiches Spektrum im Vergleiche zu den entsprechenden Empfindlichkeitswerten für ein bei Helladaption helligkeitsgleiches Spektrum. Es ergibt sich, wie man sieht, für die orthochromatische Schicht dieselbe, für die panchromatische Schicht eine etwas andere Filterfarbe als die geeignete. Und zwar ist für die orthochromatische Schicht die günstigste Wellenlänge wieder 630 mμ, für die panchromatische Schicht 530 mμ. Demnach sind Filter, die bei 630 bzw. 530 mμ das Maximum ihrer Durchlässigkeit besitzen, sowohl für Hell- als auch für Dunkeladaption geeignet. Besonders wichtig

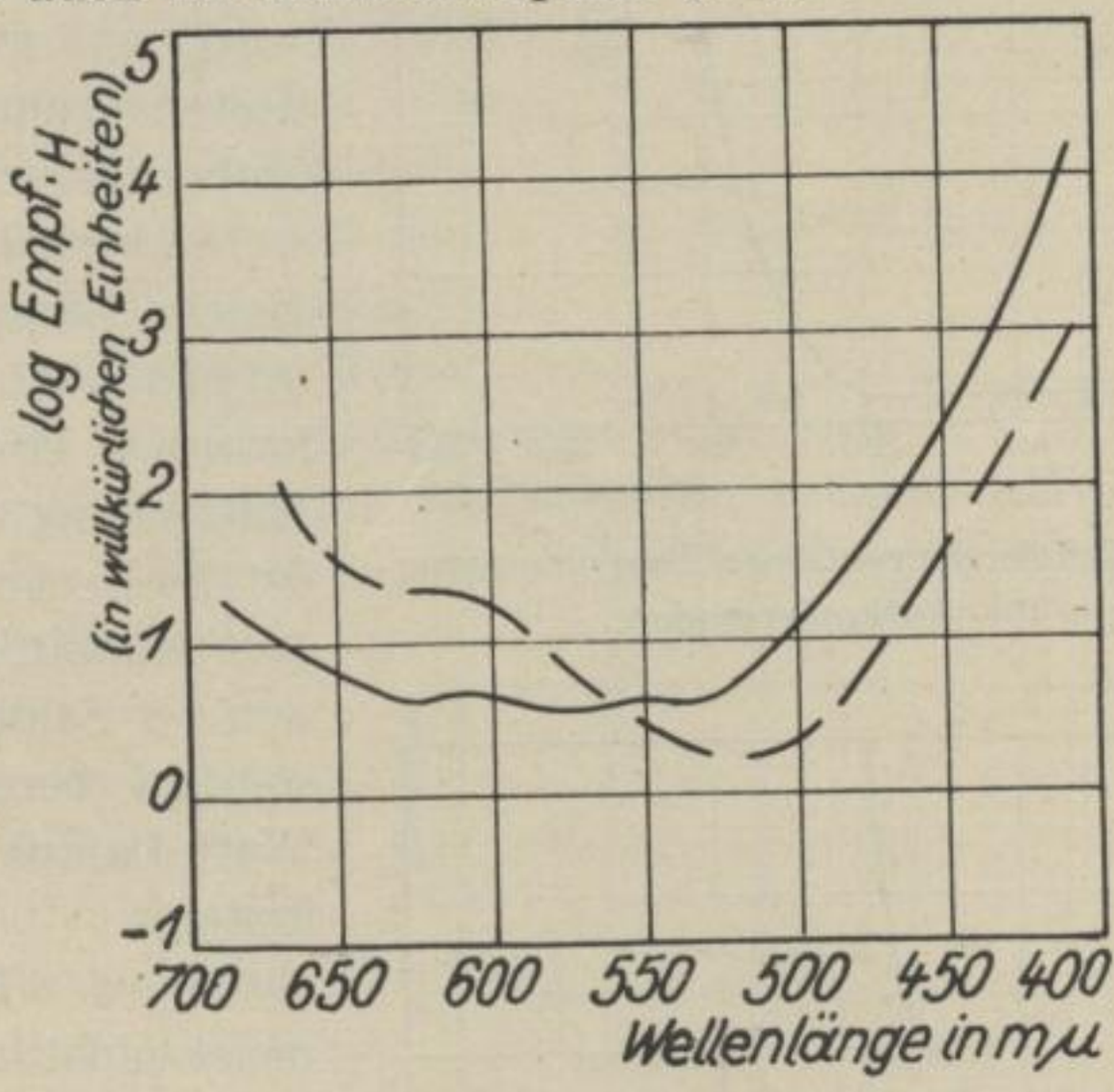


Abb. 43. Empfindlichkeit einer panchromatischen Schicht für ein bei Helladaption (—) und ein bei Dunkeladaption (— —) helligkeitsgleiches Spektrum.

für die Praxis ist es, daß die Dunkelkammerfilter neben dem ultravioletten auch das infrarote Licht möglichst vollständig absorbieren, da diese Lichter keine visuelle Helligkeit, jedoch eine mehr oder weniger große photographische Wirksamkeit besitzen. Die Absorption des Infrarot ist vor allem wichtig für Filter, welche nach dem Desensibilisieren durch Vorbad verwendet werden. Durch die infraroten Strahlen wird das latente Bild desensibilisierter Negative vor der Entwicklung stark ausgebleicht[1]). Dieser Effekt findet jedoch nicht mehr statt, wenn das latente Bild anentwickelt ist.

1) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau **59,** 269, 1922; **66,** 441 u. 487, 1929; Z. f. wiss. Phot. **25,** 282, 1928. H. Dürr, Photofreund **11,** 137, 1931; Veröff. d. Agfa II, 64, 1931.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Außer der Farbe des Filters ist noch die absolute Intensität des hindurchgehenden Lichtes für seine Schutzwirkung von Wichtigkeit. Ruft eine in 50 cm Entfernung von der lichtempfindlichen Schicht befindliche Dunkelkammerlampe nach 90 Sekunden Belichtung eben noch keinen Schleier hervor, so darf man sie als genügend sicher bezeichnen. Die käuflichen Dunkelkammfilter sollen bei Verwendung einer 15 Watt-Lampe diese Sicherheit für die zu verwendende photographische Schicht bieten. Für Deckenlampen, von denen die Schicht längere Zeit beschienen wird, muß man eine mindestens zehnfach höhere Sicherheit verlangen. Diese Sicherheit bietet die gleiche Lampe, wenn sie in $\sqrt{10} = 3{,}2$ facher Entfernung, also in 160 cm Entfernung sich befindet. Ist die Deckenlampe doppelt so weit, also 320 cm von der Schicht entfernt, so darf bereits eine 60 Watt-Lampe Anwendung finden.

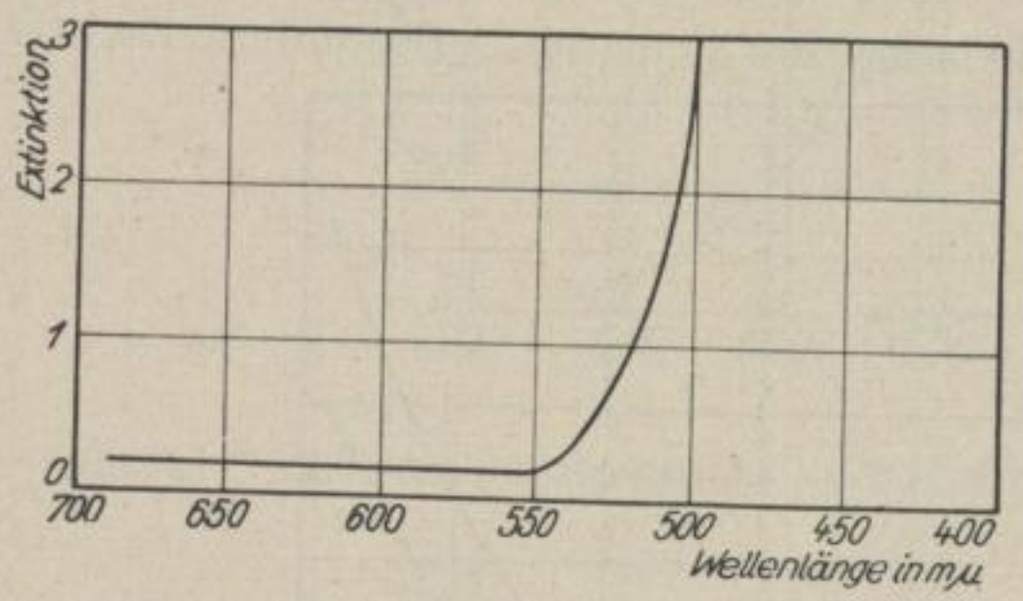


Abb. 44. Extinktionskurve eines Dunkelkammerfilters für Auskopierpapiere.

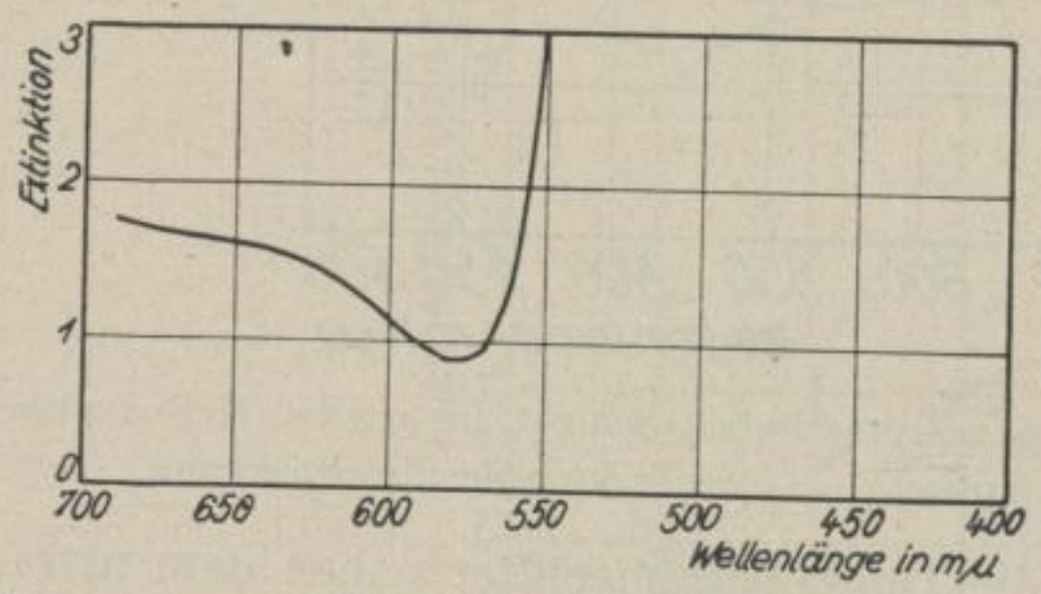


Abb. 45. Extinktionskurve eines Dunkelkammerfilters für Bromsilberpapiere.

In der Praxis ist es meist nicht möglich und auch nicht nötig, streng monochromatische Filter zu verwenden. Für Auskopieremulsionen genügt es bereits, einen je nach der Empfindlichkeit mehr oder weniger großen Teil des kurzwelligen Lichtes zu absorbieren (Abb. 44). Anders liegen die Verhältnisse schon für unsensibilisierte Bromsilberschichten. Hier wählt man ein Filter, dessen Durchlässigkeitsmaximum bei 580 mμ liegt, dessen Extinktion also nach längeren Wellenlängen zu wieder zunimmt (Abb. 45). Für Bromsilberschichten nimmt zwar die photographische Wirksamkeit des längerwelligen Anteils des Lichtes einer Glühlampe noch ab, doch nimmt die visuelle Helligkeit weit stärker ab.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Extinktionskurven einiger handelsüblicher Dunkelkammerfilter geben die Abb. 44 bis 47. Die Farben der Filter für orthochromatisches und für panchromatisches Material sind den als am günstigsten befundenen ähnlich. Die Filter absorbieren auch an den Stellen größter Durchlässigkeit mehr oder weniger stark, damit sie für die für sie bestimmten Schichten ungefähr gleich sicher sind. Doch ist bei Verwendung panchromatischen Materials Vorsicht geboten. Die sehr geringe Durchlässigkeit der hierfür bestimmten Filter verleitet dazu, die Schichten näher an die Lampe heranzubringen. Dies ist natürlich nicht statthaft. In 25 cm Entfernung von der Lampe kann bereits nach etwa 25 Sekunden, in 10 cm Entfernung schon nach 4 Sekunden ein Schleier entstehen.

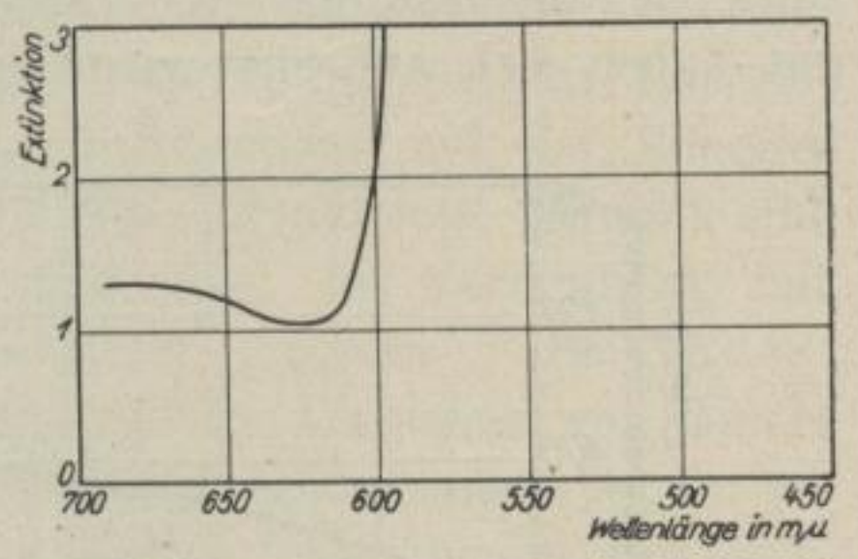


Abb. 46. Extinktionskurve eines Dunkelkammerfilters für orthochromatische Schichten.

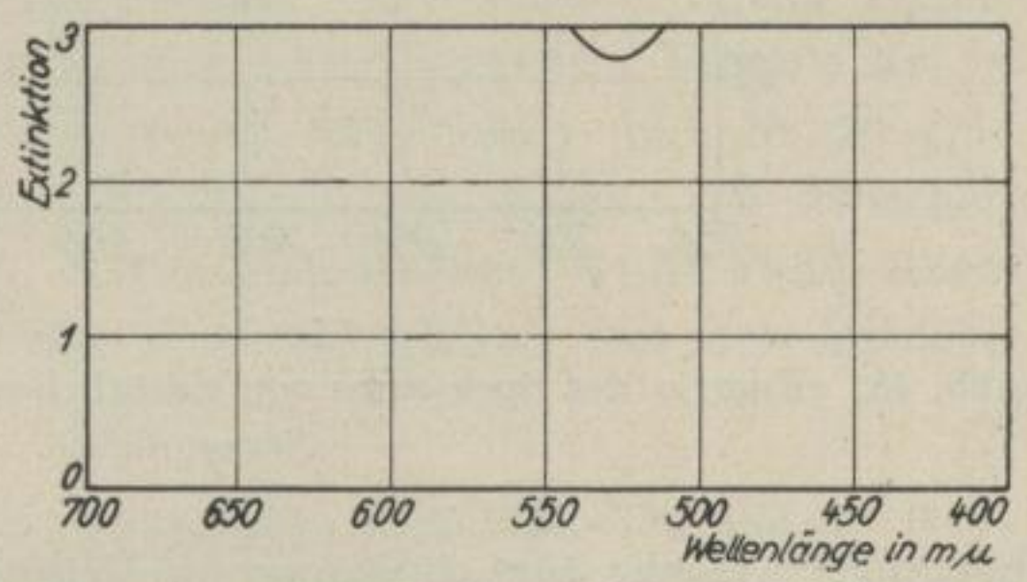


Abb. 47. Extinktionskurve eines Dunkelkammerfilters für panchromatische Schichten.

Das hier beschriebene Prinzip zur Herstellung von Dunkelkammerfiltern ist erst in neuerer Zeit beachtet worden. Man hat früher geglaubt, das Maximum der Durchlässigkeit des Schutzfilters bei derjenigen Wellenlänge wählen zu sollen, bei der die Schicht für das Spektrum der verwandten Lichtquelle oder für ein energiegleichesSpektrum(vgl. Abb. 28, S. 248) die geringste Empfindlichkeit besaß. Man hat deshalb bei Steigerung der Empfindlichkeit orthochromatischer Schichten tiefer rote Filter verwandt, hat aber auf die Absorption des Infrarot kein Gewicht gelegt. Die günstigsten Filter sind jedoch hellrot und vereinen mit größerer zulässiger Helligkeit eine dem Auge angenehmere Farbe.

4. Sensitometerfilter.

Wegen der Filter für Farbensensitometer vergleiche den Abschnitt über Farbensensitometrie S. 259.

Graufilter dienen zur gleichmäßigen Schwächung aller Spektrallichter, für die die photographische Schicht empfindlich ist. Sie finden besonders Anwendung für Graukeilsensitometer (vgl. Bd. III, 4, S. 383), die in Form von verlaufenden Keilen und von Stufenkeilen benutzt werden. Die Bedingung gleichmäßiger Absorption im ganzen photographisch wirksamen Spektrum ist stets nur unvollkommen erfüllt.

Im Handel sind in der Masse gefärbte Neutralgläser (Schott), sowie Gelatinegraufilter (Herlango, Zeiss Ikon) erhältlich. Ganz gut haben sich auf photographischem Wege hergestellte Graufilter

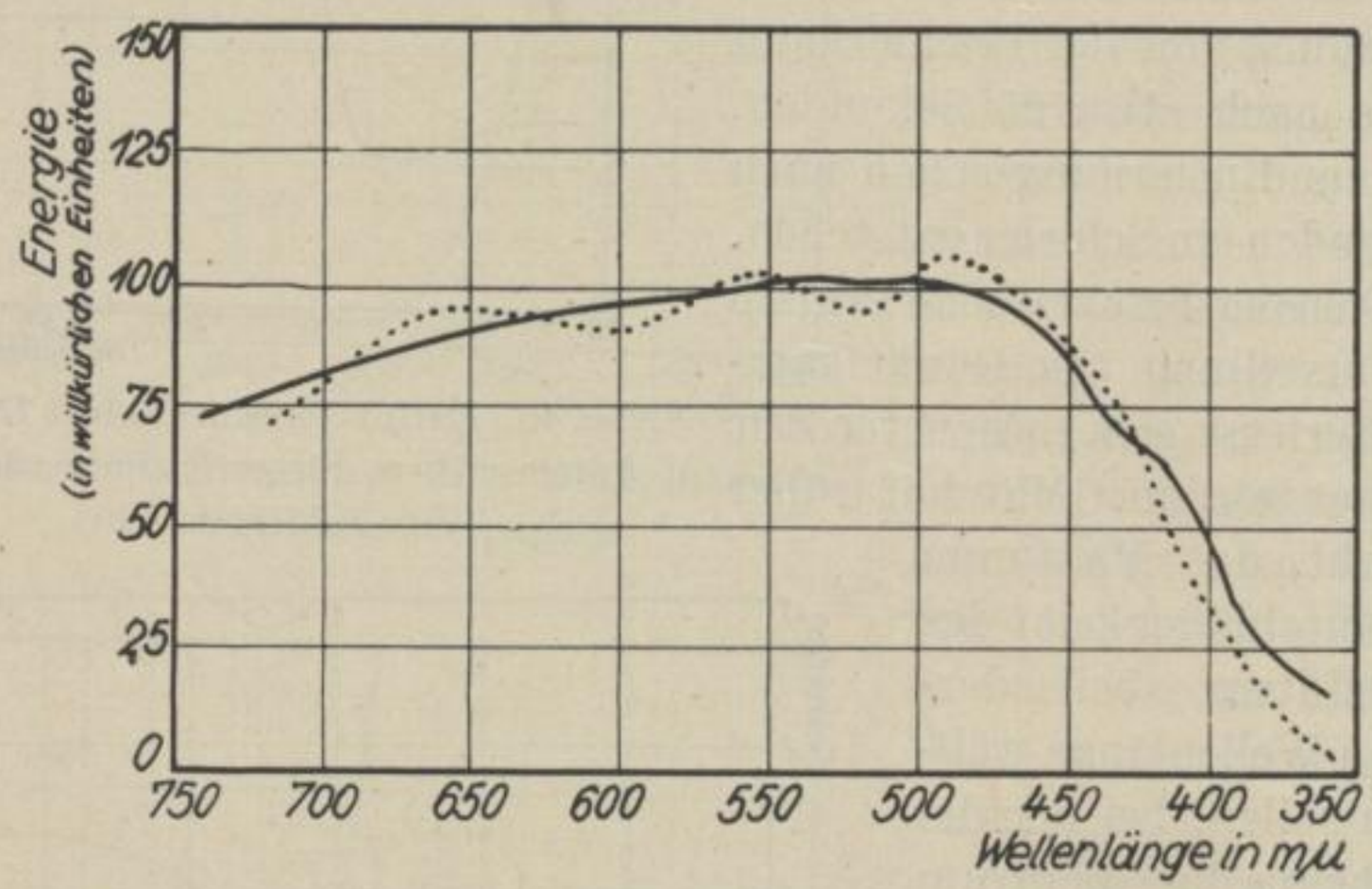


Abb. 48. Energie des Spektrums von natürlichem (—) und von künstlichem (...) Sonnenlichte.

bewährt. Doch stört für manche Versuche, daß diese Filter nicht klar sind, sondern das Licht diffus machen.

Eine besondere Rolle in der Sensitometrie spielen noch die sogenannten Tageslichtfilter, die den Zweck haben, ein Kunstlicht derart auszufiltern, daß es in seiner spektralen Zusammensetzung dem Sonnenlichte oder dem diffusen Tageslichte gleicht. Von Davis und Gibson[1]) wurden Flüssigkeitsfilter ausgearbeitet, die in Verbindung mit Selbstleuchtern verschiedener Farbtemperaturen ein

1) Raymond Davis und K. S. Gibson, Proc. of the VII. Internat. Congr. of Photography, London 1928, S. 161. Raymond Davis und K. S. Gibson, Filters for the Reproduction of Sunlight and Daylight and the Determination of Color Temperature. Miscellaneous Publication des Bureau of Standards, Nr. 114, 1931.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Licht liefern, das in seiner spektralen Zusammensetzung dem mittleren Mittagssonnenlichte sehr ähnlich ist. Als internationaler Standard wurde auf dem VIII. Intern. Kongreß für Photographie, Dresden 1931, eine durch Gleichstrom betriebene, geradfädige Vakuum-Wolframlampe der Farbtemperatur 2360° abs. angenommen in Verbindung mit dem zugehörigen Flüssigkeitsfilter von Davis und Gibson. Die Energie dieser Lichtquelle bleibt allerdings schon bei 420 mμ gegenüber der des Sonnenlichtes zurück, um im Ultraviolett noch stärker abzusinken. Abb. 48 zeigt die Energieverteilung dieser „Sonnenlichtlampe“ im Vergleiche zur Energieverteilung des Sonnenlichtes. Fast vollkommen mit der Energieverteilung des Sonnenlichtes, auch im Ultraviolett, stimmt eine Lichtquelle der Farbtemperatur 3200° abs. in Verbindung mit dem zugehörigen Davis-Gibson-Filter überein. Bei Eder, Band III, 4 dieses Handbuches, S. 399, sind die Lichtfilter von Davis und Gibson samt den zugehörigen Doppelglaswannen genau beschrieben, desgleichen die hiermit mögliche Überführung der spektralen Farbenverteilung von Azetylenlampen und insbesondere des Magnesiumlichtes auf jene des mittleren Sonnenlichtes.

Weniger exakt als Flüssigkeitsfilter, aber bequem in der Handhabung, sind Tageslicht-Trockenfilter. Die Wratten-Filter[1]) Nr. 78 (für Lichtquellen der Farbtemperatur 2360° abs.) und Nr. 79 (für Azetylenlicht) bestehen aus farbigen Gelatinefolien, die zwischen Glasplatten eingekittet sind. Löwenstein und Noddack[2]) überziehen eine durchsichtige Folie (z. B. Azetylfilm) mit der farbigen Gelatine.

---

1) K. Mees, VI. Congr. Int. de Photographie, Paris 1925, S. 62 und 66. Raymond Davis und K. S. Gibson, Miscellaneous Publication des Bureau of Standards Nr. 114, 1931, S. 10. Vgl. auch Eder, Bd. III, 4 dieses Handbuches, S. 342.

2) Leo Löwenstein, Walter Noddack, I.-G. Farbenindustrie A.-G., D. R. P. 489343 vom 25. 11. 26, D. R. G. M. 101436.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

FÜNFTER ABSCHNITT.

NEUE BEITRÄGE ZUR KENNTNIS DER DESENSIBILISIERUNG

von

Dr. Lüppo-Cramer.

In Bd. II, 1, dieses Handbuches wurde unsere Kenntnis der Vorgänge bei der Desensibilisierung bis zum damaligen Stande (Ende 1926) in ihren Hauptzügen geschildert. Inzwischen ist das Material auf diesem neuen Gebiete aber so reichhaltig geworden, daß es notwendig erschien, die vorstehende Arbeit von Schuloff und Sachs über die Chemie der desensibilisierenden Farbstoffe auch noch nach anderen Richtungen hin zu ergänzen.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Erstes Kapitel.

Allgemeines zur Theorie der Desensibilisierung.

R. Schuloff und G. Sachs sind in dem ersten der vorhergehenden Abschnitte über die Chemie der desensibilisierenden Farbstoffe zu dem Ergebnis gelangt, daß unsere bisherigen Kenntnisse auf diesem Gebiete noch nicht gestatten, allgemeine Voraussagen darüber zu machen, ob ein Farbstoff bestimmter Konstitution sensibilisierende oder desensibilisierende Eigenschaften haben wird. Sie haben die allgemeine Theorie der Desensibilisierung nur kurz gestreift, aber gegen die Oxydationshypothese der Desensibilisierung, die bis zu ihrem damaligen Stande in Bd. II, 1 dieses Handbuches ausführlich behandelt wurde, keine Einwände erhoben. Im allgemeinen kann aber nicht bestritten werden, daß die Oxydationshypothese von seiten der Vertreter der Farbstoffchemie meist mehr oder weniger starken Bedenken begegnet. Auch Frances Hamer[1]), eine Forscherin, der wir viele wertvolle Untersuchungen über Desensibilisatoren verdanken, lehnt vorsichtigerweise noch neuerdings jede Meinungsäußerung über eine Theorie des Desensibilisierungsvorganges ab. Dagegen haben Wightman, Sheppard und Trivelli[2]) die Desensibilisatoren Pinakryptolgrün, Phenosafranin und insbesondere das Methylenblau ganz in meinem Sinne als „oxydierende Farbstoffe“ bezeichnet[3]). Auch H. Kieser[4]) sowie B. H. Caroll[5]) scheinen der Oxydationstheorie weitgehend zuzustimmen. Im allgemeinen begegnet aber diese Auffassung bei den Chemikern einer zum mindesten sehr reservierten Haltung. Ich möchte daher eine Äußerung des verstorbenen E. König[6]), des Meisters auf dem Gebiete der photographischen

1) Frances Hamer, Photogr. Journ. 1930, S. 390.

2) Wightman, Sheppard und Trivelli, Photogr. Journ. 1928, S. 201; s. auch Sheppard, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 28 (1930) S. 90.

3) Über anorganische Desensibilisatoren, wie Quecksilberzyanid und Eisensalze, bei denen es sich auch sicher um oxydative Wirkungen handelt, siehe weiter unten S. 328.

4) H. Kieser, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 26 (1929), S. 321ff.

5) B. H. Caroll, Journ. Phys. Chem. Bd. 29 (1925), S. 693—704.

6) Transact. Faraday Soc. Vol. XIX, Teil 2, Nov. 1923, S. 390.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Farbstoffchemie, vor der Vergessenheit bewahren, der die Möglichkeit, daß ein Desensibilisator unter geeigneten Umständen imstande sein könnte, das Silber des latenten Bildes zu oxydieren, schon voll anerkannte. König sagte a. a. O.:

„Phenosafranine really acts as an oxydiser both towards hydrosulphite and zinkdust; why therefore not towards the latent image? ... I have also discussed the question with some theoretical chemists as to whether phenosafranine can be designated as an oxydising agent and they have all answered in the affirmative."

Ich erwähne diese Äußerung von E. König besonders auch deshalb, weil eine andere von König und Schuloff[1]) früher ausgesprochene Ansicht, „daß es gegen das Gefühl des Chemikers gehe", den desensibilisierenden Farbstoffen eine oxydative Wirkung zuzuschreiben, mit besonderer Vorliebe von den Gegnern der Oxydationstheorie ins Feld geführt wird[2]). Auch ich halte das Gefühlsmoment für einen wichtigen Faktor bei der Forschung, aber sehr oft muß doch das Gefühl unter dem Zwange der Tatsachen und der Logik zurückweichen. Ein bekannter Fachgenosse erklärte, als er zuerst von der Hellichtentwicklung hörte, die Sache sei doch unmöglich. Das war auch ein Chemikergefühl! Ungewöhnliche Erscheinungen bedürfen eben auch oft ungewöhnlicher Erklärungen.

H. Stammreich macht a. a. O. S. 281 gegenüber der Oxydationstheorie der Desensibilisierung den merkwürdigen Einwand, daß es offenbleibe, in welcher Weise das Licht an der Reaktion beteiligt sei ... Die Beschleunigung chemischer Reaktionen durch das Licht ist aber doch nichts Ungewöhnliches und es sei nur an die nächstliegende Analogie erinnert, daß Photobromidplatten oder die Schichten der Poitevinschen Photochromie gegenüber Chromsäuremischungen zwar im Dunkeln beständig sind, daß sie aber im Lichte unter solchen Lösungen ausbleichen[3]). In welcher Weise aber dieser Vorgang letzten Endes unter dem Spiele der Elektronen verläuft, ist cura posterior.

Nun kannte man allerdings bis vor kurzem noch keine direkt sichtbare photochemische Reaktion desensibilisierender Farbstoffe mit dem Silber. Diese wurde vielmehr erst kürzlich von mir beob-

---

1) König und Schuloff, Phot. Korr. 1922, S. 43.

2) Siehe z. B. H. Stammreich, Handb. d. Photogr. von H. W. Vogel, Neuausgabe von E. Lehmann, I. Bd., 1. Teil, Berlin 1929, S. 280; E. Bene, Dissertation, Karlsruhe 1929, S. 24.

3) Bd. II, 1 dieses Handbuches, S. 187.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

achtet[1]). Bis zur mittleren direkten Schwärzung diffus vorbelichtete feinkörnige Bromsilberplatten werden nämlich unter Tropfen einer Lösung von Pinakryptolgelb im Lichte vollständig wieder ausgebleicht[2]).

Die direkte Ausbleichung gibt gewiß eine sehr erwünschte Stütze für die Annahme, daß schon in einem früheren, noch latenten Zustande das Silber auch von andern desensibilisierenden Farbstoffen angegriffen oder wenigstens an seinem Entstehen verhindert werden kann[3]). Aber auch wenn jene Reaktion nicht bekannt wäre, so sind doch die Hinweise darauf, daß bei dem Vorgange der Desensibilisierung die regressive Tendenz des Prozesses der Bromsilberzersetzung wenigstens mit ausschlaggebend ist, meines Erachtens so schwerwiegend, daß man sie wohl nicht beiseite schieben kann, wenn auch noch durchaus nicht alle Einzelheiten dieses Phänomens erklärt werden können.

In erster Linie ist zu beachten, daß eine Reaktion des Silbers mit desensibilisierenden Farbstoffen nur dann stattfinden kann, wenn das Silber in einem so außerordentlich fein verteilten Zustande vorhanden ist, wie wir ihn mit rein chemischen Mitteln vielleicht überhaupt nicht herstellen können. Mit den gewöhnlichen grobchemischen Reaktionen und Vorstellungen kann man daher der bei der Desensibilisierung maßgebenden Reaktion wohl überhaupt nicht gerecht werden. In dieser Beziehung ist die erwähnte photochemische Ausbleichung des Photobromids in Gegenwart des Pinakryptolgelb besonders lehrreich. Denn selbst das relativ sehr hochdisperse kolloide

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1930, Nr. 13.

2) Im trocknen Zustande erfolgt die Ausbleichung viel weniger weitgehend. Die direkte photochemische Ausbleichung des Photobromids durch das Pinakryptolgelb scheint mir auch gegen die von G. Kögel und seinen Schülern (vgl. Bd. II, 1 dieses Handb., S. 726; ferner Kögel und Steigmann, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 24 (1926), S. 18 u. 171; G. Kögel und E. Bene, Phot. Ind. 1930, Nr. 5; E. Bene, „Über den Methylenblaueffekt und seine Beziehungen zur Desensibilisierung", Dissertation, Karlsruhe 1929), sowie in anderer Form auch von V. Sihvonen, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 25 (1927) Nr. 1, vertretene „Schonungstheorie" zu sprechen, nach der die Desensibilisierung des Bromsilbers darauf beruhen soll, daß der Farbstoff bei seiner eigenen photochemischen Zersetzung die des Bromsilbers hindert, dieses also „schont". Denn bei der direkten Ausbleichung erfolgt doch offenbar eine positive Zerstörung des Silbers durch den photochemischen Prozeß!

3) Trotz der scheinbar völligen Zerstörung des Photobromids durch das Pinakryptolgelb im Lichte bleiben im Innern des Kornes doch Keime zurück, die nach deren Bloßlegung durch den Fixierprozeß wieder entwickelbar werden (Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, Nr. 5).

Silber, wie man es nach Carey Lea bei der Reduktion mit alkalischem Dextrin erhält und das man darauf in Gelatine verteilt, wird nicht mehr durch Pinakryptolgelb im Lichte angegriffen. Das Silber im Photobromid, das durch Belichtung aus dem Bromsilber entstand, ist eben doch noch sehr viel feiner verteilt als ein Silbersol. In statu nascendi dürfen wir uns aber das latente Bild noch unendlich viel disperser vorstellen als das Produkt der direkten Schwärzung. Die Keime mögen hier in der Größenordnung der Atome vorliegen!

Ich hatte die Annahme eines Oxydations-, richtiger gesagt eines Regressionsvorganges bei der Desensibilisierung anfänglich mit darauf gegründet, daß latent vorbelichtete und dann mit Desensibilisatoren gefärbte Bromsilberschichten in Gegenwart von Bromionen bei der erneuten Belichtung umgekehrte (Ausbleich-) Bilder gaben. Als ich aber später fand, daß diese Reaktion auch mit Isozyaninfarbstoffen, also typischen Sensibilisatoren, gelingt, schien die Regressionstheorie zunächst ihre Hauptstütze verloren zu haben.

Eine zahlreichen basischen Farbstoffen gemeinsame Reaktion, die aber ziemlich unabhängig davon ist, ob die betreffenden Farbstoffe das Bromsilber sensibilisieren oder desensibilisieren, wurde nun darin gefunden, daß die Farbstoffe den Angriff von Bromionen oder auch von Wasserstoffionen, die an sich bei der in Frage kommenden geringen Konzentration das Silber noch ganz intakt lassen, so sehr erleichtern, daß das latente Bild auf dem gefärbten Bromsilber in schwach saurer oder bromidhaltiger Lösung weitgehend zerstört wird. Diese Reaktion der Farbstoffe habe ich als Keimisolierung bezeichnet[1]). Ich nehme an, daß die Farbstoffe und die meisten

---

1) Dieses Handbuch Bd. II, 1, Halle 1927, S. 223; Kinotechnik 1928, S. 612. Mit dem Begriff der Keimisolierung ist der der Keimbloßlegung nicht zu verwechseln, so wenig berechtigt vom rein philologischen Standpunkte aus diese willkürliche Unterscheidung auch sein mag. Unter Keimbloßlegung verstehe ich die besonders bei der Umwandlung eines latenten Bildes mit Jodkalium eintretende, an einer Entwicklungsbeschleunigung erkennbare kornoberflächliche Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber (dieses Handb. Bd. II, 1, S. 526ff.). Gegen meine Keimbloßlegungshypothese sind neuerdings von H. H. Schmidt Einwände erhoben worden (Phot. Korr. 1929, S. 245; vgl. dagegen Lüppo-Cramer, ebenda, S. 301; ferner Kinotechnik 1930, S. 332, Fußnote 11). Gegenüber dem Argumente von Schmidt (vgl. auch Kinotechnik 1930, S. 410), daß bei der Behandlung latenter Bilder mit Chromsäuremischung das schwerlösliche Silberchromat unauswaschbar am Bromsilber adsorbiert bleiben könne und daß die Wirkung des Jodsalzes bei der Keimbloßlegungsoperation in einer Adsorptionsverdrängung eben jenes Silberchromates bestehe, möge hier folgendes noch erwähnt werden. Genau wie Chromsäure wirkt auch Salpetersäure (30%) bei der partiellen Zerstörung des latenten Bildes, die

Entwicklersubstanzen bei ihrer Anfärbung (Adsorption) des belichteten Bromsilbers die Belichtungskeime durch Austauschadsorption verdrängen und damit dem Angriffe schwacher Silberlösungsmittel oder der Regenerierung durch Bromionen sehr leicht zugänglich machen[1]). Wie weitgehend die Wirkung einer solchen Keimisolierung ist, habe ich an zahlreichen Schwärzungskurven[2]) gezeigt, von denen hier einige reproduziert werden mögen.

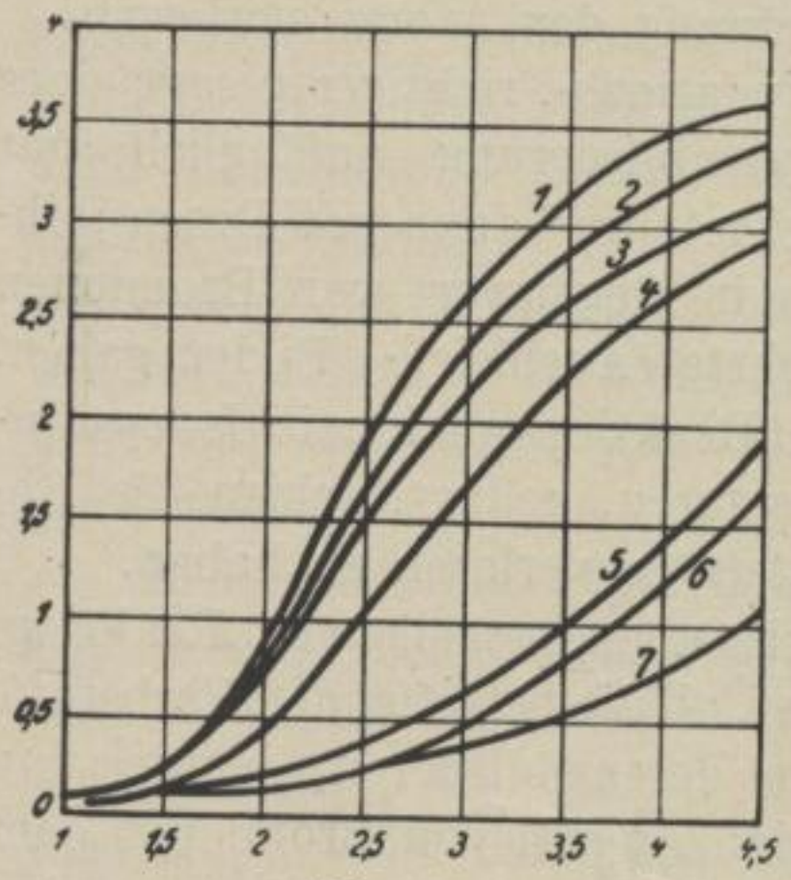


Abb. 49.

Kurve 1: unbehandelter Kontrollfilm
„ 2: nur Essigsäure + KBr
„ 3: + Malachitgrün
„ 4: + Fuchsin
„ 5: + p-Phenylendiamin
„ 6: + Phenosafranin
„ 7: + Amidol

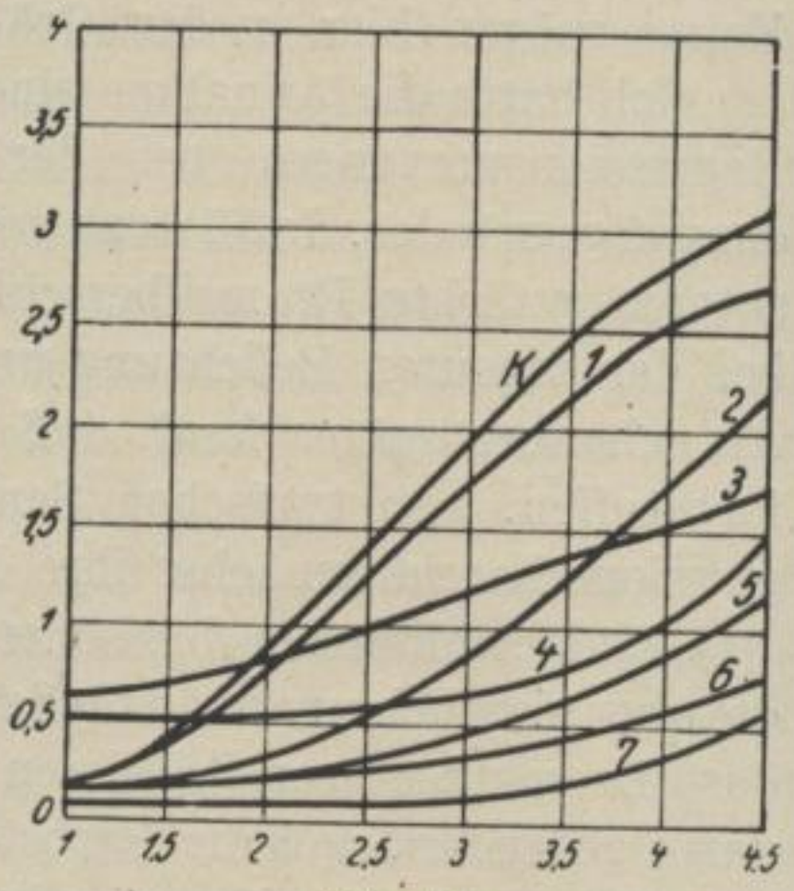


Abb. 50.

Kurve K: Kontrolle
„ 1: nur Essigsäure + KBr (ziemlich starke Wirkung)
„ 2: + Fuchsin
„ 3: + Flavindulin
„ 4: + Methylenblau 1 : 10 000
„ 5: + Nilblau
„ 6: + Capriblau
„ 7: + p-Phenylendiamin

Die Kurven in Abb. 49 beziehen sich auf einen Agfa-Kine-Positivfilm, der nach der Belichtung teils in reiner essigsaurer Bromkalium-

man bei Kollodiumplatten ohne weiteres, aber auch bei Gelatineplatten nach genügender Gerbung der Schicht ausführen kann. Nach dem Auswaschen der Salpetersäure kann man durch Jodkaliumlösung die okkludierten Keime genau in derselben Weise bloßlegen, wie nach der Behandlung mit Chromsäure.

1) W. D. Bancroft, Transact. Faraday Soc. Vol. XIX, Teil 2, Nov. 1923, S. 254, fand bald nach meinen Veröffentlichungen über die Keimisolierung, aber unabhängig von mir, ganz ähnliche Reaktionen und betont, wohl mit Recht, daß bei der Anfärbung des latenten Bildes durch Farbstoffe usw. zugleich eine Peptisierung einträte.

2) Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1928, S. 612.

lösung (10 ccm 1o proz. KBr-Lösung, 10 ccm Eisessig, 80 ccm Wasser) teils unter Zusatz von Farbstoffen zu dieser Lösung (10 ccm Wasser wurden durch 10 ccm der Farblösungen 1 : 1000 ersetzt) 2½ Minuten lang gebadet wurde. In Abb. 50 handelt es sich um einen Kodak-Kine-Negativfilm und entsprechende Nachbehandlung.

Die Kurven der beiden Diagramme beziehen sich allerdings ausschließlich auf Farbstoffe, die desensibilisieren, doch sind ähnliche Wirkungen z. B. auch von dem Sensibilisator Pinaflavol und zahlreichen Isozyaninen bekannt[1]).

In Gegenwart von Brom- bzw. H-Ionen scheint jedenfalls ein grundsätzlicher Unterschied zwischen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren bei der Einwirkung auf das latente Bild nicht vorhanden zu sein. Dieser Unterschied verwischte sich noch weit mehr, als gefunden wurde, daß das Jodsilber unter ganz normalen Bedingungen und ohne weitere Zusätze durch alle bisher untersuchten Farbstoffe verschiedenster Konstitution desensibilisiert wird, gleichgültig, ob die betreffenden Farbstoffe das Bromsilber sensibilisieren oder desensibilisieren[2]). In den Tabellen (S. 282) ist der Desensibilisierungsgrad von Jodsilbergelatineplatten nach einem Bade in den Farbstofflösungen 1 : 50 000 in Eder-Hecht-Graden wiedergegeben, wobei die Zusammenstellung so erfolgte, daß die Sensibilisatoren für Bromsilber in einer Kolumne, die Desensibilisatoren für Bromsilber in einer zweiten zusammengestellt wurden[3]).

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt, der sowohl bei den Ausbleichreaktionen wie bei der gewöhnlichen Desensibilisierung nicht unbeachtet bleiben kann, ist der Einfluß der Wellenlänge des wirksamen Lichtes. Es war schon bei meinen ersten Versuchen über die photochemische Ausbleichung vorbelichteter und dann mit Safranin gefärbter Bromsilberplatten aufgefallen, daß besonders die weniger brechbaren Strahlen hier so stark ausbleichend wirken. Beim Jodsilber ist dies noch viel auffallender, weil dieses Silberhaloid unter normalen Verhältnissen überhaupt nicht optisch sensibilisierbar ist,

1) Vgl. Bd. II, 1, S. 579, Fußnote 3; Phot. Ind. 1926, Nr. 48.

2) Ich hatte früher gefunden (dieses Handb. Bd. II, 1, S. 698), daß auch Quecksilberjodid-Gelatine durch Farbstoffe, die Bromsilber sensibilisieren, desensibilisiert wurde. Bei späteren Versuchen fand ich dies nicht wieder bestätigt. Vermutlich waren in der früher verwendeten Emulsion unausgewaschene Jodionen zurückgeblieben, die in der neuen Emulsion nicht vorhanden waren. Daß das Jodsilber stets unauswaschbar adsorbierte Iodionen enthält, ist bekannt (dieses Handb. Bd. II, 1, S. 553).

3) Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 25 (1928), S. 320; Phot. Ind. 1929, Nr. 36.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Desensibilisierung des Jodsilbers.

A. Durch Bromsilber-Sensibilisatoren		B. Durch Bromsilber-Desensibilisatoren	
Pinachromviolett	10	Pinakryptolgrün	26
Erythrosin	12	Pinakryptolgelb	34
Pinachrom	16	Methylenblau	34
Pinazyanol	16	Phenosafranin	54
Äthylzyanin	24	Methylgrün	14
Rhodamin B	24	Malachitgrün	26
Isochinolinrot	26	Brillantrhodulinrot	30
Dijodfluoreszein	4	Chrysoidin	10
Äthylrot	12	Janusgrün B	20
Dibromdinitrofluoreszein	12	Kristallviolett	28
Orthochrom T	18	Viktoriablau	24
Rubrozyanin	16	Brillantgrün	20
Äthylzyanin T	26	Fuchsin	28
Rose bengale	6	Nilblau	24
Neozyanin	16	Tetramethylphenosafranin	28
Rhodamin G	26	Tetraäthylphenosafranin	30
Rhodamin 6 G	20		

nach stattgehabter Vorbelichtung und Anfärbung aber gerade bei der Ausbleichreaktion eine außerordentlich hohe Farbenempfindlichkeit zeigt. Die Abb. 51 und 52 zeigen dies[1]). Die Jodsilberplatten wurden passend diffus vorbelichtet, in den Farbstofflösungen 1 : 50 000 gebadet, nach dem Trocknen eine Minute lang unter der Eder-Hecht-Skala mit 120 kerziger Osramlampe bestrahlt und in Amidolsoda entwickelt. Während unter gleichen Verhältnissen ungefärbtes Jodsilber nur den Blaustreifen der Skala, hell auf dunklem Grunde, wiedergab, erfolgte durch Rhodamin B und Phenosafranin eine weitgehende optische Sensibilisierung; Abb. 51 Rhodamin, Abb. 52 Phenosafranin.

Auch die Gesamtempfindlichkeit der Jodsilberplatte (beim Ausbleichvorgange) wurde durch die Anfärbung erhöht, durch Rhodamin auf annähernd das 10 fache, durch Phenosafranin auf das 5 fache. Irgendein charakteristischer Unterschied, der im Zusammenhange mit der Tatsache stände, daß beim Bromsilber der Desensibilisator Phenosafranin ganz entgegengesetzt dem Sensibilisator Rhodamin wirkt, läßt sich beim Jodsilber nicht entdecken.

Bei diesen Untersuchungen über die Ausbleichbilder auf Jodsilber hatte sich nun weiter gezeigt, daß die spektrale Absorption der Farbstoffe, wenn überhaupt, so doch nur eine untergeordnete Rolle

---

1) Aus Kinotechnik 1930, S. 329. Weitere optische Sensibilisierungen der Jodsilber-Ausbleichbilder wurden von mir reproduziert Kinotechnik 1929, S. 119.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

spielt, denn rein rote Farbstoffe, ohne jede Absorption im längerwelligen Gebiete wirkten ebenso stark, ja in manchen Fällen erheblich weitergehend als grüne, also rot absorbierende Farbstoffe. Es ist daraus zu schließen, daß bei dieser Reaktion die Rolle der Farbstoffe in erster Linie nur darin besteht, daß sie einen mehr oder weniger von selbst verlaufenden Vorgang dadurch unterstützen, daß sie durch

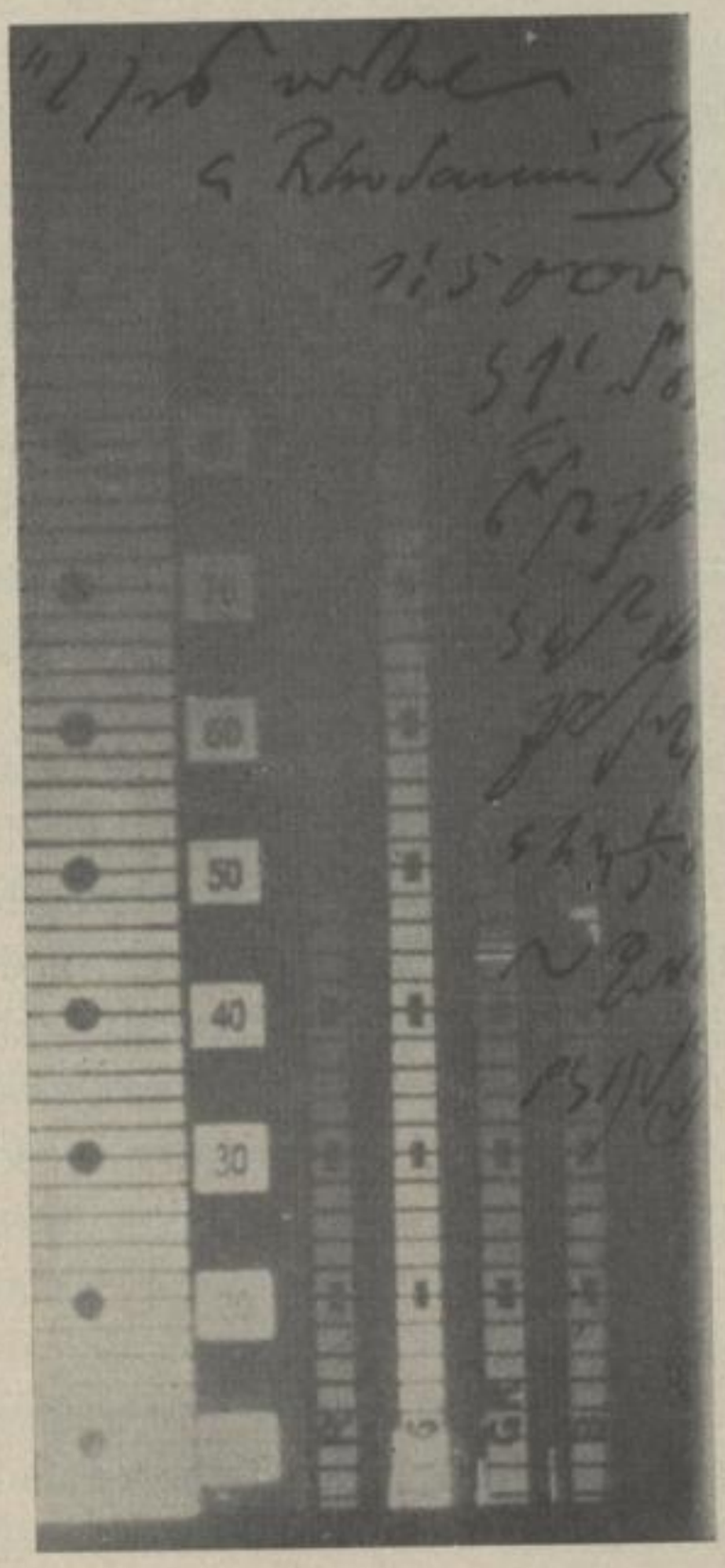


Abb. 51.

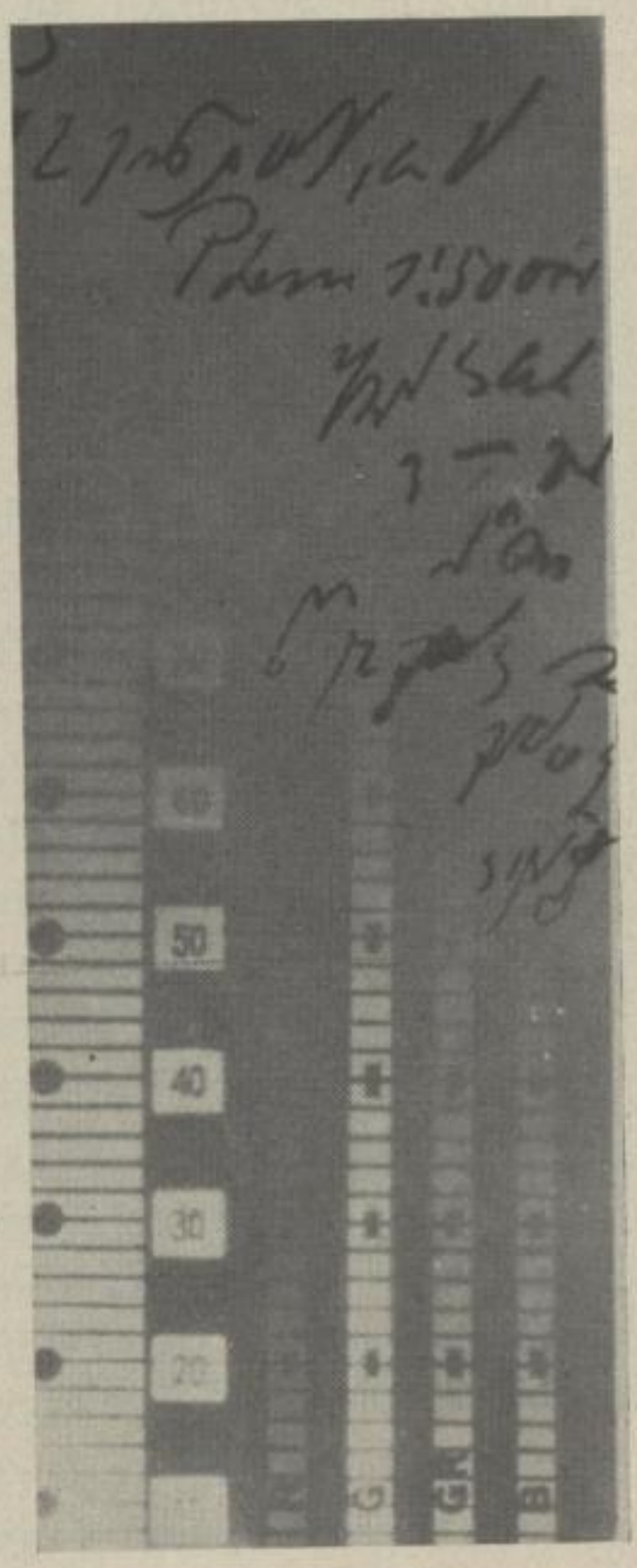


Abb. 52.

Austauschadsorption die Keime an der Oberfläche des belichteten Jodsilbers verdrängen und dadurch der Wiedervereinigung von Jod und Silber unter dem Einflusse des Lichtes leichter zugänglich machen. Eine solche Austauschadsorption der Keime durch Farbstoffe scheint mir aber genügend sichergestellt zu sein.

Im Anschlusse hieran hat E. Mauz[1]) in einer Abhandlung:

1) E. Mauz, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 27 (1929), S. 49.

„Umkehrerscheinungen bei Desensibilisatoren" auch die Ausbleichvorgänge beim vorbelichteten Bromsilber in Gegenwart desensibilisierender Farbstoffe untersucht, wobei er zu folgenden Schlüssen kommt:

„Die Ergebnisse der spektralen Untersuchungen bei den mit Desensibilisatoren gefärbten und vorbelichteten Schichten, insbesondere die Ergebnisse an gealterten Platten, sind wohl nur so zu verstehen, daß die Neigung zur Umkehrerscheinung eine mehr oder weniger schlummernde Eigenschaft der Schicht ist, welche durch die Farbstoffe geweckt oder verstärkt wird. Für die spektrale Verteilung der Umkehrerscheinung spielt das Absorptionsspektrum nur eine sekundäre Rolle, insofern es die Verteilung der Umkehrempfindlichkeit etwas verschiebt. Dieses Ergebnis paßt sehr gut zu der neuerdings von Lüppo-Cramer für Farbstoffwirkungen beim Jodsilber geäußerten Anschauung, daß bei derartigen Erscheinungen die Wirkung der Farbstoffe in einer Adsorptionsverdrängung der Keime zu suchen sei, wobei die spektrale Absorption der Farbstoffe im allgemeinen nur eine nebensächliche Rolle spielt."

In einer späteren Arbeit[1]) zeigte ich auch noch an Schwärzungskurven, daß der Herscheleffekt auf Bromsilber durch Farbstoffe enorm erhöht wird, daß aber hierbei grüne, also rot absorbierende Farbstoffe nicht etwa stärker wirken als das fast farblose Pinakryptolgelb und rote Farbstoffe, wie Phenosafranin, Tolusafranin, Diäthylsafranin, Brillantrhodulinrot und Fuchsin. Besonders überzeugend zeigte sich die Unabhängigkeit der Ausbleichreaktion von der spektralen Absorption der Farbstoffe bei Verwendung eines mir von R. Schuloff gütigst zur Verfügung gestellten Vertreters der Pinakryptolklasse, des Farbstoffes aus Chinaldindimethylsulfat und m-Nitrobenzaldehyd (s. S. 155). Dieser „Farbstoff" ist in wässeriger Lösung tatsächlich ganz farblos. Imprägniert man aber diffus vorbelichtete Diapositivplatten mit der Lösung dieses Präparates 1:10000, der noch 1% KBr zugesetzt worden war, so ergab sich bei der zweiten Belichtung unter der Skala (mit 120 kerziger Osramlampe in 75 cm Entfernung 5 Minuten) das in Abb. 53 dargestellte Bild, das eine sehr beträchtliche Farbenempfindlichkeit zum Ausdruck bringt. Fast ganz gleich wirkte auch das ebenfalls ganz farblose Produkt aus 6-Methylchinaldindimethylsulfat und m-Nitrobenzaldehyd.

Aus der sehr weitgehenden Unabhängigkeit der Ausbleichreaktion von der spektralen Absorption der Farbstoffe kann man übrigens

1) Phot. Ind. 1930, S. 1333.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

auch den Schluß ziehen, daß die Reaktion nicht etwa auf eine primäre Wirkung des Lichtes auf die Farbstoffe zurückgeführt werden kann. Dies ist vielleicht wichtig im Hinblick auf die Kögel-Steigmannsche Hydrierungs-Dehydrierungs-Theorie der Desensibilisierung, die in Bd. II, 1 dieses Handbuches ausführlich wiedergegeben wurde.

Es scheint mir keinem Zweifel zu unterliegen, daß eine Hauptwirkung der Farbstoffe bei den Umkehrungserscheinungen auch auf den vorbelichteten Bromsilberschichten darin besteht, daß die an und für sich, besonders im langwelligen Gebiete vorhandene Tendenz zur Umkehrung der Bromsilberzersetzung (Herscheleffekt) durch die Farbstoffe infolge Keimisolierung unterstützt wird. In diesem Punkte unterscheiden sich die Farbstoffe allerdings nicht immer wesentlich nach der Richtung, ob sie unter normalen Umständen Sensibilisatoren oder Desensibilisatoren für das Bromsilber sind. Aber diese keimisolierende Wirkung der Farbstoffe scheint die infolge ihrer hohen Dispersität schon an und für sich sehr reaktionsfähigen Belichtungskeime (vor allem in statu nascendi) noch außerordentlich viel angriffsfähiger gegenüber den Farbstoffen zu machen. So kann dann auch eine Reaktion in die Erscheinung treten, die die Desensibilisierung im engeren Sinne darstellt, nämlich die an sich allerdings schwache Neigung der spezifisch desensibilisierenden Farbstoffe zu einer Oxydation bzw. Regenerierung des belichteten Bromsilbers in Gegenwart der stets vorhandenen Bromionen. Beim Jodsilber ist aber anscheinend die Tendenz zur Regression an sich schon so groß, daß die Anfärbung auch mit Farbstoffen, die an sich keinerlei oxydative Wirkung haben können, doch genügt, um das Regressionsbestreben so weit zu unterstützen, daß es sich in Form einer Desensibilisierung äußert.

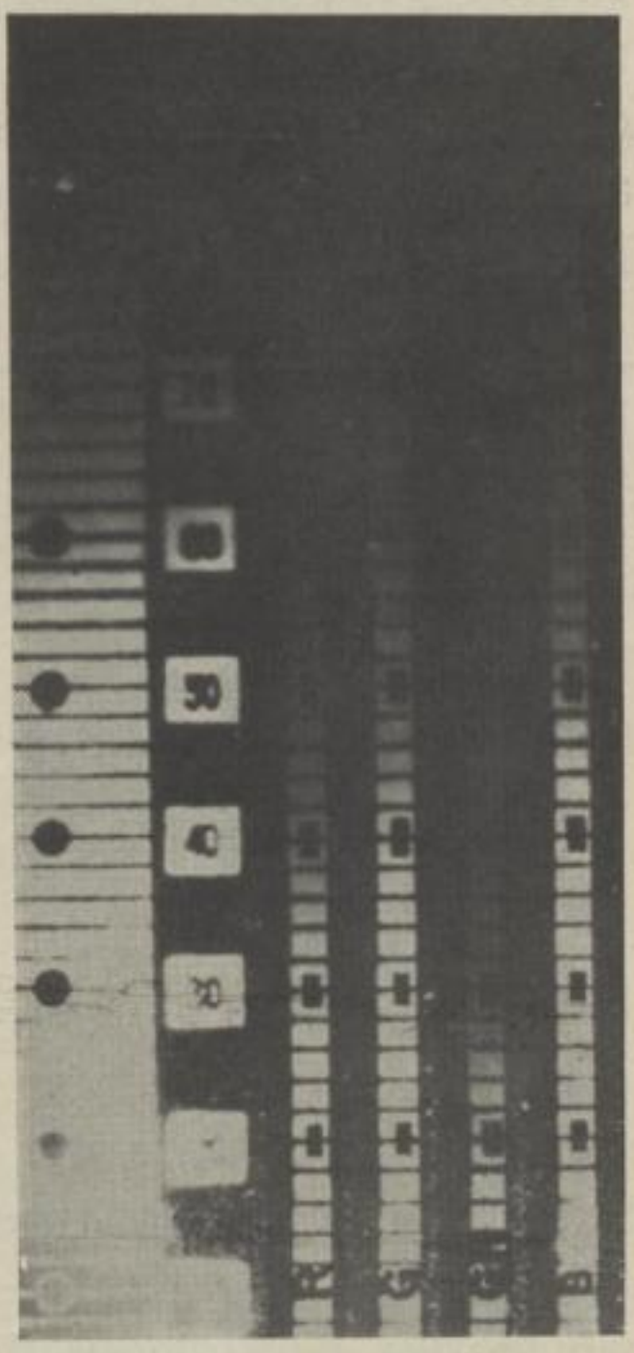


Abb. 53.

Es ist gewiß denkbar, daß es auch Farbstoffe gibt, die ein so großes Keimisolierungsvermögen auch gegenüber dem Bromsilber

besitzen könnten, daß sie, auch ohne einer oxydierenden Wirkung im oben diskutierten Sinne fähig zu sein und auch ohne daß Bromionen zugefügt werden, doch eine Desensibilisierung zustandebringen.

Daß in Gegenwart von Bromionen in genügender Konzentration zahlreiche Isozyaninfarbstoffe eine desensibilisierende Wirkung ausüben, die der der eigentlichen Desensibilisatoren kaum nachsteht, habe ich schon im Jahre 1923[1]) angegeben. Es seien hier die damaligen Ergebnisse kurz registriert. Die Kontrollplatte hatte 86°, die nur mit 2 proz. KBr-Lösung imprägnierte 80° E.-H. (willkürliche Lichtquelle) gezeigt. Bei der Anfärbung mit den Farblösungen 1 : 20 000 allein, bzw. nach einer darauf noch folgenden Behandlung mit KBr-Lösung hatten sich folgende Gradzahlen ergeben:

	Mit Farbstoff allein	Mit Farbstoff + KBr	Desensibilisierung gegenüber KBr allein also
Pinachrom	104	70	10
Pinazyanol	100	70	10
Pinachromviolett	96	68	12
Äthylzyanin	92	54	26
Äthylzyanin T	96.	62	18
Pinachromblau	100	66	14

Während also unter gleichen Lichtverhältnissen die Grauskala nach der Anfärbung der Schicht mit den reinen Farbstofflösungen bedeutend verlängert wurde, traten bei der gleichzeitigen Imprägnierung mit Bromsalz starke Desensibilisierungen gegenüber der mit reiner Bromkaliumlösung behandelten Schicht auf, die bei Äthylzyanin am größten, und zwar so groß war, daß sie die unter normalen Verhältnissen, d. h. ohne KBr-Zusatz erfolgende Desensibilisierung mit Phenosafranin, noch erheblich übertraf!

Dementsprechend wirkt auch das Äthylzyanin in Gegenwart von Bromionen auf eine diffus vorbelichtete Platte sogar noch stärker ausbleichend im Lichte als das Phenosafranin unter gleichen Verhältnissen (Lösungen 1 : 10 000, die außerdem noch 1 % KBr enthielten).

Die Abb. 54 und 55 zeigen einen solchen Vergleich im Faksimile:

1) Lüppo-Cramer, Bunzlauer Photograph 1923, S. 61.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

54 mit Äthylzyanin, 55 mit Phenosafranin. Die Überlegenheit des Äthylzyanins über das Safranin in der Ausbleichwirkung ist ohne weiteres ersichtlich.

Es mögen hier auch noch einige Bestimmungen wiedergegeben werden, die ich in einem andern Zusammenhange[1]) über die Wirkung

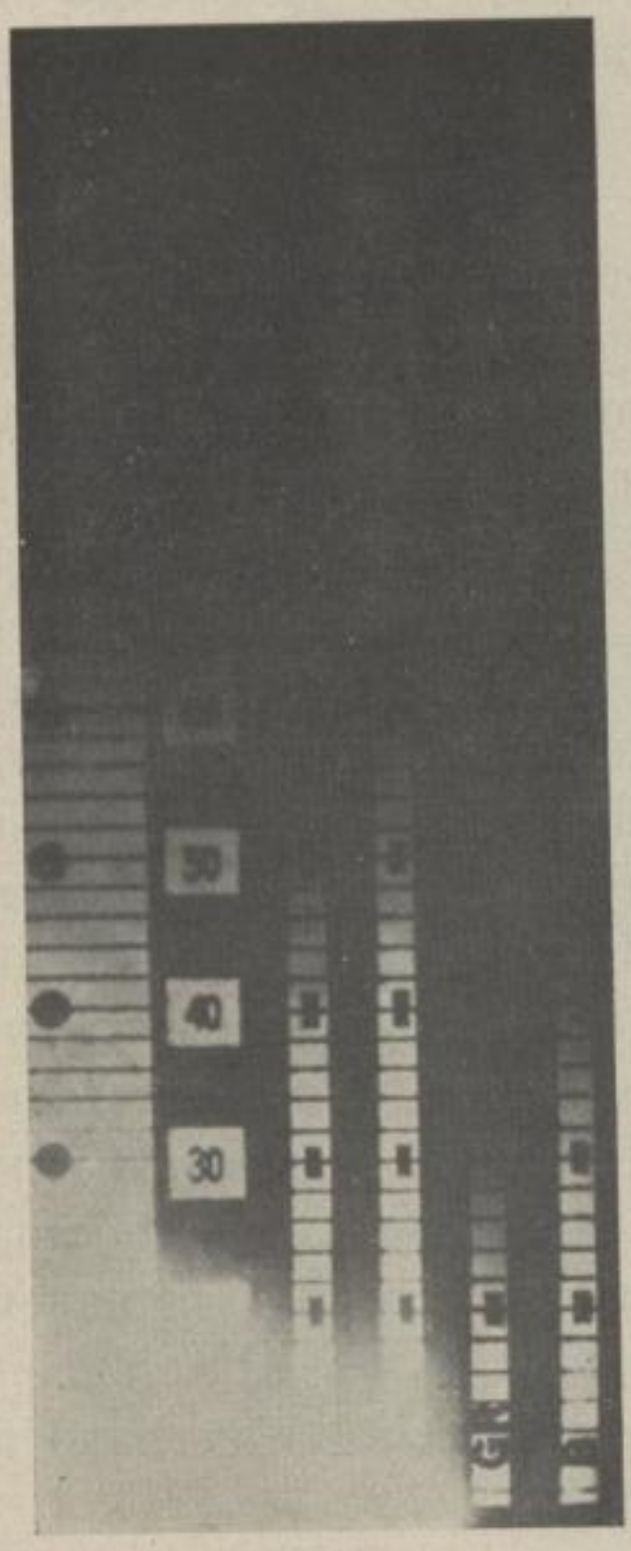


Abb. 54.

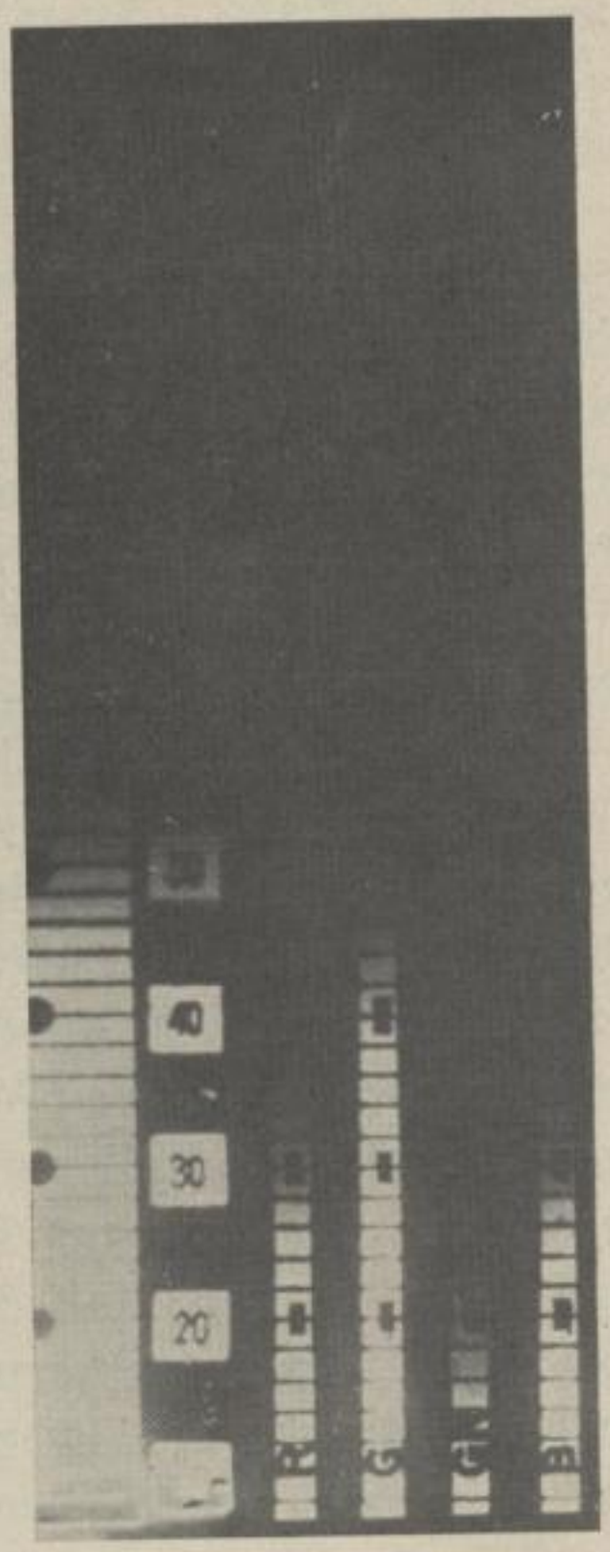


Abb. 55.

von Bromsalzen auf die sensibilisierende Wirkung verschiedener Farbstoffe bei Belichtung der Platten unter Blau- und Gelbfilter mitteilte. Es ergaben sich bei diesen Versuchen folgende Empfindlichkeitsverringerungen in E.-H.-Graden gegenüber den nur gefärbten, aber nicht mit Bromiden nachbehandelten Kontrollplatten (äquivalente Lösungen: 2% KBr bzw. 1,8% NH_4Br).

---

1) Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1929, S. 399.

	Unter Blaufilter		Unter Gelbfilter	
	Mit KBr	Mit NH_4Br	Mit KBr	Mit NH_4Br
Erythrosin	8	22	42	60
Isochinolinrot	14	32	20	36
Pinachrom.	20	32	32	54
Rhodamin B	4	12	36	46
Orthochrom T	14	22	28	42
Pinazyanol	16	24	34	44
Äthylzyanin	22	26	56(!)	72(!)
Pinaflavolnitrat . . .	6	18	16	34

Auch in dieser Serie sehen wir den enormen desensibilisierenden Einfluß der Bromionen auf die Wirkung ganz spezifischer Sensibilisatoren. Die viel größere Wirkung der Bromionen auf die Farbenempfindlichkeit gegenüber der auf die normale Blauempfindlichkeit steht in Parallele mit der in einem späteren Kapitel zu besprechenden Wirkung der Desensibilisatoren auf die Empfindlichkeit optisch sensibilisierter Schichten (siehe hierzu auch die Fußnote 3 auf S. 290).

Es wiederholen sich hier also die Verhältnisse, wie wir sie beim Jodsilber fanden, insofern, als der grundsätzliche Unterschied zwischen (gewissen) Sensibilisatoren und den Desensibilisatoren auch beim Bromsilber, dann verschwindet, wenn Bromionen im Überschuß vorhanden sind. In diesem Falle spielt also auch die von mir angenommene oxydative Wirkung typischer Desensibilisatoren keine ausschlaggebende Rolle mehr. Die infolge der Bromionen entstandene gesteigerte Tendenz zur Regression wird durch die Keimisolierung auch hier so groß, daß die Sonderstellung der desensibilisierenden Farbstoffe, die unter normalen Verhältnissen, d. h. bei Abwesenheit größerer Mengen von Bromionen während der Belichtung vorhanden ist, mehr oder weniger vollkommen zurücktritt.

Ich glaube im vorstehenden erneut dargetan zu haben, daß die Regressionstheorie der Desensibilisierung sich mit den bisher bekannten Reaktionen gut vereinen läßt[1]). Jedenfalls scheint sie mir unter den bisher aufgestellten Erklärungen die am besten begründete zu sein, womit ich aber nicht gesagt haben will, daß ich sie nicht jederzeit gern zugunsten einer besseren Theorie fallen lassen würde. Auf diesem Gebiete bleibt eben immer noch viel Hypothetisches übrig und wir müssen uns oft damit begnügen, unserem Kausalitätsbedürfnis wenig-

1) Über die Wirkung der Desensibilisatoren auf die Reifungskeime siehe Lüppo-Cramer, „Entkeimung und Desensibilisierung", Phot. Korr. 1927, S. 362.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

stens einen Ruhepunkt zu geben. Begriffe wie Keimisolierung, Austauschadsorption zwischen Silber und Farbstoff, Oxydationsvorgänge, die nur im Gebiete der kleinsten Dimensionen vorkommen können, sind noch zu neu, als daß man schon allgemeine Zustimmung erwarten könnte. Diese Vorstellungen sind aber kaum weniger berechtigt als etwa die Sechseck-Konfigurationen der Farbstoffe oder die phantastischen Spiele der Elektronen in der modernen Physik. In allen Fällen handelt es sich nur um zwar zeitgemäße, aber wandelbare Symbole, von denen man nicht glauben darf, daß sie dem „Ding an sich“ nun auch entsprechen. In diesem Sinne gelten — vielleicht heute ganz besonders — Schillers Verse in seinem Distichon: „Menschliches Wissen“:

„Weil du liesest in ihr, was du selber in sie geschrieben,
Weil du in Gruppen fürs Aug' ihre Erscheinungen reihst,
Deine Schnüre gezogen auf ihrem unendlichen Felde,
Wähnst du, es fasse dein Geist ahnend die große Natur.
So beschreibt mit Figuren der Astronome den Himmel,
Daß in dem ewigen Raum leichter sich finde der Blick,
Knüpft entlegene Sonnen, durch Siriusfernen geschieden,
Aneinander im „Schwan“ und in den Hörnern des „Stiers“.
Aber versteht er darum der Sphären mystische Tänze,
Weil ihm das Sternengewölb sein Planiglobium zeigt?“

Zweites Kapitel.

Konzentrations-Anomalien bei den Ausbleichreaktionen.

Bei der photochemischen Ausbleichung diffus vorbelichteter und dann mit desensibilisierenden Farbstoffen imprägnierter Bromsilberschichten hatte ich eine paradoxe Abhängigkeit von der Konzentration der Farblösungen gefunden[1]). Stärker verdünnte Farbstofflösungen hatten den Ausbleichprozeß in unvergleichlich höherem Maße ausgeübt als konzentriertere. In diesem Falle war die Erklärung darin gefunden worden, daß der Farbstoff allein für die Keimzerstörung nicht genügt, sondern daß er gleichzeitig des bei der Vorbelichtung gebildeten Broms, bzw. noch weiteren in den Schichten meist vorhandenen Broms in Ionenform bedarf, um Bromsilber regenerieren zu können. Bei allzu hoher Konzentration des Farbstoffes verdrängt dieser aber anscheinend das Brom aus der molekularen Wirkungssphäre des belichteten Bromsilbers und eine Regenerierung der Keime zu Bromsilber kann nicht mehr stattfinden. Hierzu wurde auch das Gegenstück gefunden[2]): bei gleicher Farbstoffkonzentration kann auch ein allzu hoher Gehalt an Bromsalz die Ausbleichwirkung wiederum verhindern bzw. abschwächen, weil in diesem Falle, umgekehrt wie oben, die Bromionen den Farbstoff verdrängen können[3]). Auf die große Rolle, die die Adsorptionsver-

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, Nr. 43 und 50; Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 26 (1929), S. 344.

2) Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1929, S. 399.

3) Im allgemeinen stören Bromionen die optische Sensibilisierung, sie begünstigen aber die normale Desensibilisierung, in jedem Falle basische Farbstoffe vorausgesetzt. (Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1929, S. 399, daselbst frühere Literatur, s. auch dieses Buch, S. 286 u. 288). Man kann bei der Störung der Sensibilisierung also nicht etwa eine Adsorptionsverdrängung des Farbstoffes durch Bromionen als Erklärung heranziehen, da dieses Moment ja auch für den desensibilisierenden Farbstoff gelten würde. Vielmehr handelt es sich in beiden Fällen um die Unterstützung der regressiven Tendenz der Bromsilberzersetzung durch Bromionen, die im Falle der Sensibilisierung schadet, den entgegengesetzt gerichteten Prozeß der Desensibilisierung aber fördert. Es ist in diesem Zusammenhange auch wichtig zu erwähnen, daß mit Erythrosin,

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

drängung oder Austauschadsorption bei den photographischen Reaktionen spielt, wies ich übrigens zuerst 1923 in mehreren Arbeiten hin, auf die hier verwiesen werden muß[1]). Durch eine jenen Adsorptionsverdrängungen durch Farbstoffe ähnliche Reaktion konnte ich unlängst[2]) auch die seltsamen Paradoxien bei der Abschwächung des latenten Bildes mit p-Phenylendiamin und einigen anderen Entwicklersubstanzen dem Verständnisse näher bringen. Auch die in Bd. II, 1, S. 696, beschriebene anomale Desensibilisierung des Jodsilbers findet in einer ähnlichen Art wie oben beschrieben ihre verständliche Erklärung[3]).

Die merkwürdigen Konzentrationsanomalien bei den Ausbleichreaktionen wurden von mir auch an einigen Diagrammen erläutert[4]), die die Ausbleichung mit Phenosafranin, Pinakryptolgrün, Tetramethyl- und Tetraäthylsafranin sowie gleichzeitig die Desensibilisierung mit diesen Farbstoffen darstellen und zwar in den Konzentrationen 1 : 5000 und 1 : 20 000. Man sieht aus jenen Densogrammen, daß die der viermal größeren Verdünnung der Farbstoffe entsprechende Ausbleichkurve in allen Fällen beträchtlich weiter nach unten ausbiegt, der Bildzerstörungseffekt bei der Konzentration 1 : 20 000 also sehr viel größer ist als bei der viermal größeren. Die

---

Isochinolinrot und Rhodamin B 1 : 50000 unter gleichzeitigem Zusatz von 1% KBr gefärbte Diaplatten, die dann praktisch keinerlei Farbenempfindlichkeit zeigten, diese nach 10 Minuten langem Auswaschen so vollständig wiedererhielten, daß sie durch ein strenges Gelbfilter belichtet die Empfindlichkeit der mit der reinen Farbstofflösung gefärbten Schichten vollständig erreichten. Es scheint dies doch dafür zu sprechen, daß die Farbstoffe trotz der Gegenwart des Bromides zwar auch vom Korn adsorbiert waren, ihre sensibilisierende Wirkung aber erst nach der Entfernung des Bromsalzes zur Geltung bringen konnten. Auch eine nachträgliche Beobachtung sei hier noch registriert. Diapositivplatten wurden in einer Erythrosinlösung 1 : 50000, die außerdem noch 2% Bromkalium enthielt, 2 Minuten lang gebadet und darauf anstatt gleich in Wasser, erst eine Stunde lang in dauernd gewechselter 2proz. Bromkaliumlösung und dann eine weitere Stunde in fließendem Wasser gewaschen und getrocknet. Auch unter diesen Verhältnissen blieb die optische Sensibilisierung ganz normal, die Bromionen waren also auch unter diesen für sie günstigen Bedingungen nicht imstande, die zur Sensibilisierung ausreichenden letzten Spuren des Farbstoffes vom Bromsilber zu verdrängen.

1) Lüppo-Cramer, Transact. Faraday Soc. Nr. 56, Vol. XIX, Teil 2; Nov. 1923, S. 389; Phot. Ind. 1923, Nr. 11/12, 15/16, 19/20, 31/32, 51/52; vgl. auch Bd. II, 1 dieses Handbuches, S. 223.

2) Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1930, S. 441.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1929, Nr. 36.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, Nr. 43 u. 50.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Kurven der Desensibilisierung zeigen dagegen nicht so markante Unterschiede, jedenfalls lehren aber auch sie, daß unter diesen Verhältnissen, d. h. bei den benutzten feinkörnigen ungereiften Platten, keineswegs eine Proportionalität zwischen Farbkonzentration und Desensibilisierungseffekt besteht, wie dies A. Hübl[1]), sowie auch L. M. Dundon und J. I. Crabtree[2]) bei den gewöhnlichen hochempfindlichen Platten gefunden haben (vgl. dagegen H. Stammreich, Handb. d. Photogr. von H. W. Vogel, Berlin 1929, S. 266).

Ich füge hier noch eine eigene Feststellung über die Abhängigkeit der Desensibilisierung von der Konzentration der gebräuchlichsten Desensibilisatoren bei. Platten einer (nicht farbenempfindlichen) Emulsion von 96° E.-H. wurden in den Lösungen der Farbstoffe 2 Minuten lang gebadet und getrocknet. Die Zahlen bedeuten die eingetretene Empfindlichkeitsverringerung:

Konzentration	Pina-kryptolgelb	Pheno-safranin	Pina-kryptolgrün
1 : 1000	62	62	60*)
1 : 5000	56	50	44
1 : 10 000	50	42	38
1 : 50 000	34	20	26
1 : 100 000	26	12	12
1 : 500 000	12		

*) In der konzentriertesten Pinagrünlösung entstand ein Schleier von 0,3.

Der anscheinende Widerspruch in den Befunden, daß die Desensibilisierung mit zunehmender Konzentration gegenüber den zitierten Angaben und den Zahlen der Tabelle nicht immer stärker wird, ist wohl wieder einmal auf die Art der Emulsion zurückzuführen. So wurde bei bestimmten Diapositivemulsionen mit dem Diäthylsafranin sogar eine zweifelsfreie stärker desensibilisierende Wirkung der verdünnteren Lösung festgestellt, während eine gleiche Emulsion nach einstündigem Nachreifen bei 65° ein genaues Zusammenfallen der Desensibilisierungskurven bei den verschiedenen Konzentrationen in der Desensibilisierungsflüssigkeit ergab. Hochempfindliche Platten verschiedener Provenienz ergaben auch bei dem Diäthylsafranin eine bedeutend stärkere Desensibilisierung mit der konzentrierten Lösung. Es spielen hier also anscheinend wieder einmal die Reifungskeime

1) A. Hübl, Phot. Rundschau 1925, S. 237.
2) Phot. Ind. 1926, S. 968.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

eine entscheidende Rolle[1]). In Abb. 56 sind auch die hier besonders prägnanten Ausbleichkurven mit Diäthylsafranin auf der gereiften Diaplatte wiedergegeben. Kurve 1: Lösung 1 : 20 000, Kurve 2: 1 : 5000. Schaltet man bei der Ausbleichung ein Rotfilter ein, so entsteht in gleich langer Belichtungszeit und ohne erheblichen Unterschied bei den verschiedenen Farbkonzentrationen die Kurve 3. Der Ausbleicheffekt setzt hier zwar später ein, doch erhebt sich die Kurve nicht wieder, nachdem sie die ursprünglich bis 3 reichende Schwärzungskurve bis auf 0,1 ausgebleicht hat. Die ausbleichende Wirkung des roten Lichtes in Gegenwart des Safranins ist also nicht

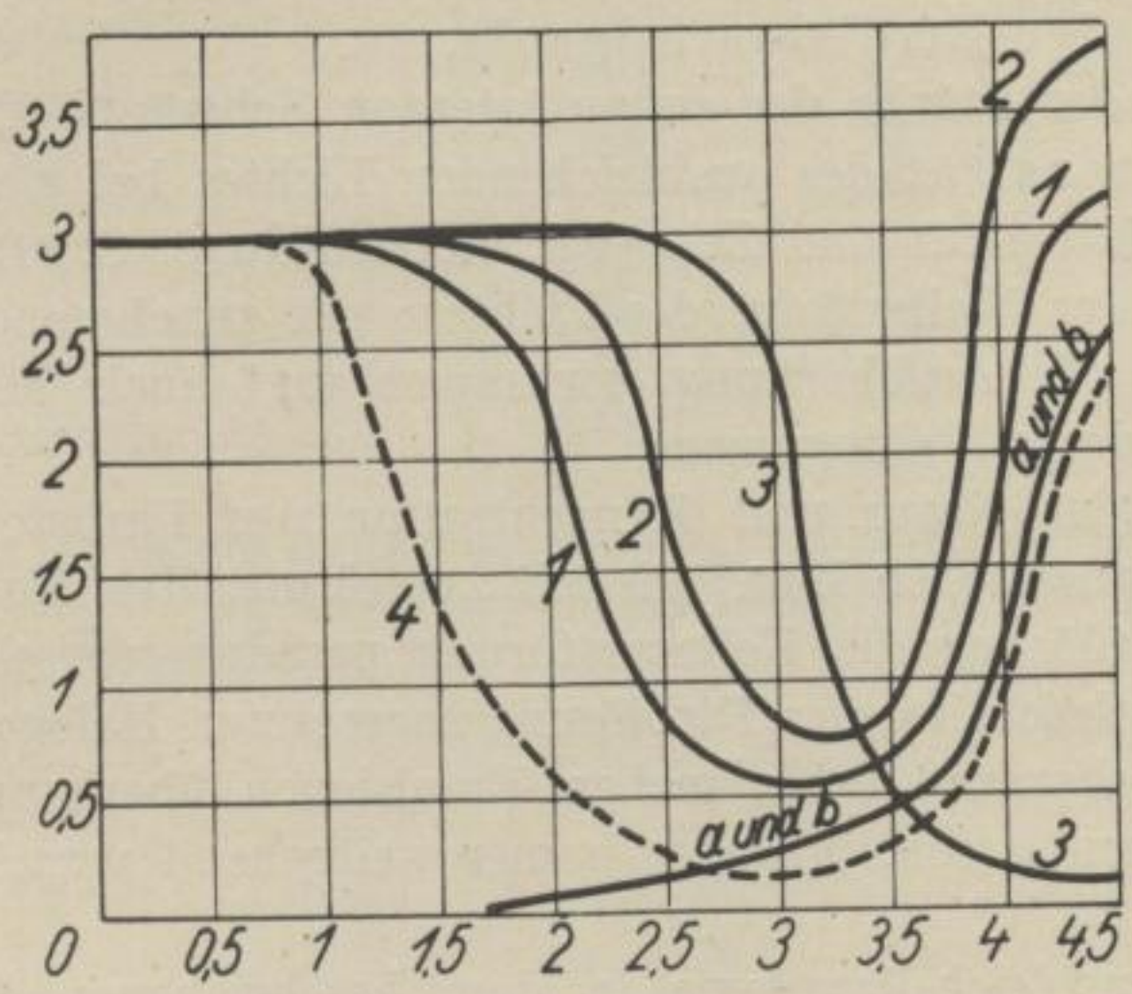


Abb. 56.

eigentlich größer, was die „Empfindlichkeit“ anlangt, als die des ungefilterten Lichtes, sie wirkt aber durchgreifender, weil sie nicht überlagert wird von der erneuten Schwärzung, die offenbar in den tieferen Schichten des (einzelnen) Bromsilberkornes, die nicht mehr von der Anfärbung betroffen ist, dann stattfindet, wenn kürzerwelliges Licht lange wirksam ist. Die gestrichelte Kurve 4 gibt als Ergänzung noch die Wirkung eines Zusatzes von 1% KBr zur Farblösung 1 : 20 000 (ohne Filter) wieder, die wenig von der vierfach konzentrierteren abweicht. Man sieht auch hier wieder die stark empfindlichkeitssteigernde Wirkung der Bromionen auf den Ausbleicheffekt

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Entkeimung und Desensibilisierung, Phot. Korr. 1927, S. 362.

und eine Zurückhaltung der „zweiten Umkehrung". *a* und *b*, die zusammenfallen, zeigen die Kurven der Desensibilisierung bei den beiden Konzentrationen.

Beim Arbeiten über die beschriebenen Ausbleichreaktionen wurden im Laufe der Zeit verschiedene Bedingungen bekannt, von denen der Prozeß abhängt und die hier zusammengestellt werden mögen. Die Ausbleichung hängt ab:

1. Von der Art der Emulsion (Korngröße und Kornstruktur, Angriffsfähigkeit der Keime, Gehalt der Schicht an Bromionen, aber auch wohl noch von unbekannten Momenten, die aus der Natur der Emulsion folgen[1]);

2. von der Stärke der ersten latenten Schwärzung, aber auch von der Intensität des ausbleichenden Lichtes bei gleichem Produkte aus Intensität und Zeit (vgl. hierzu Kap. 8, S. 319);

3. von der Wellenlänge des Lichtes: mit zunehmender Wellenlänge wird die Ausbleichung wirksamer und auch unabhängiger von den anderen Bedingungen;

4. von der Natur und Konzentration des Farbstoffes, wobei innerhalb eines großen Intervalls mit zunehmender Konzentration der Farbstofflösung die Keimzerstörung paradoxerweise abnimmt;

5. von absichtlich der Farblösung zugesetzten Halogenionen, die den Ausbleichprozeß bei manchen Emulsionen überhaupt erst zustandekommen lassen, ihn aber immer weitgehend verstärken.

Eine Ausbleich-Paradoxie in dem beschriebenen Sinne zeigt sich sogar auch bei der direkten photochemischen Ausbleichung des Photobromides in Gegenwart von Pinagelb[2]).

Über eine praktische Verwertung der Ausbleichreaktion zur Herstellung von Duplikatnegativen mit Hilfe von Fuchsin vgl. Bd. III, 2, S. 321. Man kann auch Pinakryptolgelb zu diesem Zwecke verwenden, wie in allen derartigen Fällen unter Benutzung von Bromsilber-Diapositivplatten und mit Einschaltung eines Gelb- oder Rotfilters bei der Belichtung der vorher diffus vorbelichteten und alsdann mit Farbstoff und Bromkalium imprägnierten Platte. Auch auf vorbelichteten reinen Chlorsilbergelatineschichten erhält man nach einer Imprägnierung mit den Lösungen von Phenosafranin, Pinakryptolgrün oder Pinakryptolgelb 1 : 10 000 bei

---

1) Versuche über den Einfluß eines Jodsilbergehaltes auf die Eignung einer Bromsilberplatte für den Ausbleichprozeß und die Desensibilisierung beschrieb ich in Phot. Ind. 1926, Nr. 43 u. 44.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1930, Nr. 13.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gleichzeitiger Hinzufügung von 1% Chlornatrium unter gelbem oder rotem Filter leidliche Ausbleichbilder.

Es möge bei dieser Gelegenheit eine Versuchsreihe mitgeteilt werden, die die Desensibilisierung einer Chlorsilberplatte im Vergleich zu einer Bromsilber-Diapositivplatte sowie einer Negativschicht nach einer Imprägnierung mit den Lösungen 1:20000 darstellt. Die Zahlen bedeuten die E.-H.-Grade, um die die betreffende Platte jeweils in ihrer Empfindlichkeit verringert wurde.

	Chlorsilberplatte	Diapositivplatte	Negativplatte
Phenosafranin	22	28	34
Pinakryptolgrün	20	26	30
Pinakryptolgelb	20	44	50
Fuchsin	12	20	14
Malachitgrün	20	36	28
Kristallviolett	6	22	34
Nilblau	20	18	22
Tetraäthylsafranin	24	34	36
Zyanblau	18	38	40
Brillantrhodulinrot	20	38	32

Methylenblau, Janusgrün und Capriblau geben auch beim Chlorsilber starke Verschleierung, wie dies vom Bromsilber bekannt ist. Kristallviolett gab nur auf der Negativschicht einen Schleier von 0,6.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Drittes Kapitel.

Zur Waschechtheit des gefärbten Bromsilbers.

Lumière und Seyewetz[1]) hatten gegen die Oxydationstheorie der Desensibilisation geltend gemacht, daß der Desensibilisator aus der Schicht ausgewaschen werden könne und damit die Desensibilisierung ebenfalls beseitigt werde. Sie hatten hieraus geschlossen, daß das Safranin keine beständige Verbindung, sondern „nur“ einen wenig lichtempfindlichen Adsorptionskomplex mit dem Bromsilber bilde, der langsam durch Wasser zersetzt würde. Da die Sensibilisierung durch das Waschen nicht aufgehoben werde, so sei eben bei den beiden Farbstoffklassen die Bindung des Farbstoffes durch das Bromsilber eine verschiedene.

Gegen die Argumentation der genannten Forscher war bereits eine Arbeit von mir gerichtet[2]), die auch in Bd. II, 1 dieses Handbuches, S. 723, in extenso wiedergegeben wurde. Bei Untersuchungen in anderem Zusammenhange beobachtete ich nun, daß die mehr oder weniger große Waschechtheit des mit den Sensibilisatoren gefärbten Bromsilbers eine ganz individuelle Eigenschaft der betreffenden Farbstoffe ist und daß durchaus kein Grund vorliegt, aus dem Grade der Waschechtheit des gefärbten Bromsilbers irgendeinen Schluß in der Richtung zu ziehen, wie es Lumière und Seyewetz zu tun scheinen.

Bromsilberdiapositivplatten, deren Emulsion besonders gründlich gewaschen worden war und keinen Zusatz von Bromsalz mehr erhalten hatte, wurden in den Lösungen 1 : 50 000 folgender Farbstoffe 2 Minuten lang gebadet: Erythrosin, Pinaflavolnitrat, Rhodamin B und Isochinolinrot. Ein Teil der Platten wurde sofort getrocknet, ein anderer erst, nachdem die Platten einem längeren Auswaschprozeß in fließendem, ganz neutralem Wasser unterworfen worden waren. Die Platten wurden alsdann unter einem alles Blau absorbierenden

---

1) Lumière und Seyewetz, Bull. de la Soc. Chim. de France, Sonderdruck: „Le rôle des matières colorantes dans les Progrès de la Photogr.“ 1925, S. 11.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1926, Nr. 37.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Gelbfilter nebeneinander unter Eder-Hecht-Skalen belichtet. Es zeigte sich hierbei, daß die Erythrosinplatte allerdings außerordentlich waschecht ist, denn ihre Gelbempfindlichkeit war auch nach 14stündigem Waschen nicht nur unverändert erhalten geblieben, sondern hatte sogar noch um durchschnittlich 18—20° E.-H. zugenommen[1]). Diese Steigerung ist allerdings ein Effekt, den auch die ungefärbte Platte in annähernd demselben Grade zeigte, wenn man sie so lange wusch. Trotz dieser Erhöhung der Gesamtempfindlichkeit der Mutteremulsion geht aber die Gelbempfindlichkeit der mit Pinaflavol und Rhodamin B gefärbten Platte bei langem Waschen weitgehend verloren. Die Verringerung der Empfindlichkeit (durch Gelbfilter) betrug bei der Pinaflavolplatte nach 45 Minuten 16°, nach 2½ Stunden 24°; sie änderte sich dann aber nicht mehr. Die Rhodaminplatte verliert ihre Farbenempfindlichkeit noch leichter, der Verlust betrug nach fünfstündigem Waschen rund 30°. Die mit Isochinolinrot gefärbte Platte zeigte dagegen nach 14stündigem Waschen noch 10° mehr als die gleich nach dem Baden getrocknete Kontrollplatte, sie ähnelt also mehr der Erythrosinplatte.

Jedenfalls kann man also nicht behaupten, daß allgemein die Anfärbung mit Sensibilisatoren waschechter sei als die mit Desensibilisatoren und somit daraus auch keine Schlußfolgerungen im Sinne von Lumière und Seyewetz ziehen.

Über das Verhalten von mit Pinakryptolgelb gefärbten Bromsilberplatten gegen längeres Waschen vgl. auch Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 28 (1930), S. 81. Auch hier blieb ein beträchtlicher Teil der Desensibilisierung noch nach 23stündigem Waschen zurück.

1) Vgl. auch den hierhingehörigen Versuch S. 290, Fußnote 3, letzter Satz.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Viertes Kapitel.

Zur Desensibilisierung lichthoffreier Platten.

In meinem Buche: „Negativentwicklung bei hellem Lichte“[1]) machte ich auf die zuerst von dem verstorbenen Renger-Patzsch beobachtete Tatsache aufmerksam, daß Platten, die mit dem braunen Unterguß von Mangandioxyd zum Schutze gegen Lichthofbildung versehen sind, bei der Entwicklung mit Neol dann schleierten, wenn eine Desensibilisierung mit Phenosafranin stattfand.

Ich prüfte später[2]) diese Reaktion wieder nach und fand, daß zahlreiche mit Mangandioxyd-Unterguß versehene Platten des Handels jene Verschleierung nicht zeigten, daß sie aber, und zwar auch bei Ersatz des Phenosafranins durch einige andere sensibilisierende und desensibilisierende Farbstoffe, stets dann schleierten, wenn geringe Mengen von Mangansalzen zugegen waren[3]).

Das Ausbleiben einer Verschleierung der mit Mangandioxyd-Unterguß versehenen Platten gegenüber den älteren Versuchen von Renger-Patzsch und mir ist also anscheinend darauf zurückzuführen, daß das die seltsame Reaktion auslösende Mangansalz, das sich aus dem unlöslichen Dioxyd des Untergusses bilden muß, nicht immer leicht entsteht, möglicherweise infolge einer verschieden leichten Angreifbarkeit des kolloiden Mangandioxydes durch das Sulfit des Entwicklers. Vielleicht können aber noch unausgewaschene Manganionen bei jenen älteren Versuchen mitgespielt haben.

Die Renger-Patzsche Reaktion hängt also zwar von unkontrollierbaren Nebenumständen ab, indessen bleibt die Anwendung gerade von Neol zur Entwicklung lichthoffreier Platten mit Mangandioxyd-Unterguß auch deswegen nicht ratsam, weil auch ohne

---

1) II. Aufl., Leipzig 1922, S. 166.

2) Phot. Rundschau 1927, S. 424.

3) Beachtenswert ist vielleicht auch in diesem Zusammenhange eine während des Druckes dieses Bandes erschienene Arbeit von H. Dürr, Phot. Ind. 1930, S. 1195: „Über die Zerstörung von Pyrogallol- und Brenzkatechin-Entwicklern durch Mangansalze“.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Desensibilisatoren manche Platten mit dem braunen Unterguß in Neol schleiern. Deshalb legt auch die Firma Hauff ihren Neol-Packungen einen Zettel bei, der folgendes besagt: „Platten mit brauner Zwischenschicht sollten mit Neol nicht entwickelt werden, ebenso ist Verwendung von Pinakryptol und ähnlichen Desensibilisatoren bei Neol auszuschließen.“

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Fünftes Kapitel.

Zur Desensibilisierung panchromatischer Schichten.

Bei meinen ersten Arbeiten über die Hellichtentwicklung[1]) fand ich bereits, daß der damals beste Desensibilisator, das Phenosafranin, sich vor allem dadurch von dem ebenfalls desensibilisierenden Amidol, bzw. dessen Oxydationsprodukten, vorteilhaft unterschied, daß er auch die Farbenempfindlichkeit von Erythrosinplatten vollständig vernichtete. Dagegen zeigte sich, daß das Safranin unter den üblichen Bedingungen bei Pinachrombadeplatten seine desensibilisierende Wirkung in der Hauptsache nur auf die Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers, weniger auf die spezifische Farbenempfindlichkeit erstreckte. Ich schloß daraus, daß der basische Safraninfarbstoff zwar wohl den sauren Eosinfarbstoff unschädlich machen, nicht aber das basische Pinachrom durch Austauschadsorption aus dem Molekularbereiche des Bromsilbers verdrängen könne. Jedenfalls schien bereits aus diesen alten Versuchen hervorzugehen, daß wir es bei der Desensibilisierung des optisch sensibilisierten Bromsilbers mit zwei Vorgängen zu tun haben, der Verringerung der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers einerseits, der mehr oder weniger weitgehenden Vernichtung der Sensibilisatorwirkung andererseits.

Die Desensibilisierung panchromatischer Schichten ist inzwischen sehr eingehend von A. Hübl[2]) besonders unter Berücksichtigung des Pinakryptolgelb untersucht worden. Hübl fand nicht nur, daß dieser Farbstoff an sich bei der Desensibilisierung panchromatischer Platten viel wirksamer ist als Phenosafranin oder auch Pinakryptolgrün, sondern er betont auch, daß das Pinagelb wegen seiner geringen Eigenfärbung in der Praxis die Anwendung viel konzentrierterer Bäder gestatte. Vom theoretischen Standpunkte aus ist es wichtig, daß man bei der schwachen Eigenfärbung des Pinagelb nicht mit besonders scharf hervortretenden spektralen Absorptionen

1) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Aufl., Leipzig 1922, S. 124.

2) A. Hübl, Phot. Rundschau 1924, Nr. 8; 1925, Nr. 6, 7, 10, 12, 14, 23; 1928, S. 417.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

oder gar einer eigenen Sensibilisierung für neue Spektralbezirke zu rechnen hat, wie dies bei Phenosafranin und einigen anderen desensibilisierenden Farbstoffen der Fall ist. Bei diesen Farbstoffen beobachtete man ja schon frühzeitig Sensibilisierungsbänder, ohne sich allerdings um die gleichzeitig eintretende desensibilisierende Wirkung erheblich zu kümmern[1]).

Bei Untersuchungen über die Zerstörung des latenten Bildes auf desensibilisierten Schichten durch rotes Licht[2]) stieß ich nun wieder auf das spezifische Verhalten verschieden sensibilisierter Platten bei dieser Reaktion. Während hochempfindliche Badeplatten, zu deren Sensibilisierung Erythrosin, Rhodamin B, Isochinolinrot oder Orthochrom T benutzt worden war, sich bei der Ausbleichung im roten Lichte nach stattgehabter Desensibilisierung genau so verhielten wie ungefärbte Schichten derselben Mutteremulsion, hatten sich Pinachromplatten unter gleichen Bedingungen als sehr widerstandsfähig gegen die photochemische Ausbleichung erwiesen, d. h. nur verschleierte Bilder geliefert, ein Anzeichen dafür, daß der ursprüngliche Sensibilisierungsfarbstoff bei der photochemischen Reaktion im roten Lichte noch mitspielte.

Ganz anders gestaltet sich aber auch hier die Sachlage, wenn man die Desensibilisierung der panchromatischen Platten mit Pinakryptolgelb sehr hoher Konzentration (1 : 1000) vornimmt. Nach 3 Minuten langem Baden erhält man vollkommene Ausbleichbilder im roten Lichte, d. h. wie auch Hübl annimmt, die primäre Farbenempfindlichkeit ist vollständig vernichtet. Die diffus vorbelichteten und dann desensibilisierten Pinachrombadeplatten wurden stets im ungetrockneten Zustande und unter den früher beschriebenen Verhältnissen der Lichtquelle und des roten Farbfilters 3 Minuten lang unter der Eder-Hecht-Skala belichtet. Sie ergaben auch, sowohl was die Gesamtempfindlichkeit als auch was die Wiedergabe der Farbstreifen anlangt, genau dasselbe Bild, wie eine vorher nicht mit Pinachrom gefärbte Platte derselben Mutteremulsion. Dies gilt nicht nur für die Ausbleichung im roten Lichte nach stattgehabter diffuser Vorbelichtung, sondern auch für die primäre Belichtung ohne Filter und beweist, daß das Pinagelb die Wirkung des sensibilisierenden Farbstoffes vollständig vernichtete.

Dieselben guten Ausbleichbilder im roten Lichte nach der Desensibilisierung mit Pinagelb in seiner konzentrierten Lösung erhielt

1) Literatur hierüber in Bd. II, 1, S. 688 dieses Handbuches.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1929, S. 414.

ich auch auf Platten, die mit Pinazyanol, Pinachromblau und Äthylzyanin sensibilisiert waren, auf Pinachromplatten auch dann, wenn anstatt des Pinagelb Pinakryptolgrün in der allerdings praktisch nicht mehr angenehmen hohen Konzentration 1 : 1000 gewirkt hatte. Phenosafranin ließ dagegen auch unter diesen Bedingungen noch einen die Ausbleichung störenden Rest der ursprünglichen Farbenempfindlichkeit zurück.

Es unterliegt also wohl keinem Zweifel, daß die optische Sensibilisierung als solche durch geeignete Behandlung mit desensibilisierenden Farbstoffen aufgehoben wird und daß dieser Prozeß nicht parallel mit der Verringerung der Blauempfindlichkeit zu gehen braucht. Auch Hübl betont an den zitierten Orten wiederholt die Unabhängigkeit der Farbenempfindlichkeits-Verringerung durch die Desensibilisatoren von der Verringerung der Eigenempfindlichkeit des Bromsilbers. In einer zusammenfassenden Arbeit[1]) schließt der Forscher aus dem vorhandenen Tatsachenmaterial, daß bei der Desensibilisierung einer sensibilisierten Platte die Verringerung der relativen Farbenempfindlichkeit einer direkten Desensibilisierung des Farbstoffes, einer Steigerung seiner Lichtbeständigkeit zuzuschreiben und daß dies der Grund ist, daß die Abnahme der Farbenempfindlichkeit unabhängig von jener des Bromsilbers erfolgt. Für diese Auffassung Hübls spricht auch offenbar sein Befund, daß das Pinagelb die Ausbleichung einer Lösung von Pinachrom und anderen Farbstoffen im Lichte beträchtlich verlangsamt[2]). Hübl erwähnt zwar auch die Annahme einer Adsorptionsverdrängung in dem von mir früher angedeuteten Sinne als Möglichkeit einer Erklärung der Vorgänge, ist aber der Ansicht, daß man hierfür keine Anhaltspunkte habe.

Daß das Pinagelb andere Farbstoffe durch Austauschadsorption verdrängen kann[3]), läßt sich nun aber auf folgende Weise leicht zeigen. Aus ammoniakalischer Lösung ausgefälltes Bromsilber wurde nach gründlichem Waschen mit verdünnten Farbstofflösungen übergossen, blieb einige Minuten stehen und wurde alsdann wieder bis zur Farblosigkeit seines Waschwassers ausgewaschen. Übergießt man nun solches, z. B. mit Isochinolinrot oder auch Phenosafranin gefärbtes Bromsilber mit Pinagelblösung 1 : 1000, so wird das vorher

1) A. Hübl, Zeitschr. wiss. Phot., Bd. 24 (1926), S. 133.
2) A. Hübl, Phot. Rundschau 1925, S. 72.
3) Über Versuche, umgekehrt Desensibilisatoren durch Sensibilisatoren zu verdrängen, vgl. Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 28 (1930), S. 80.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

stark gefärbte Bromsilber sehr bald ganz farblos, bzw. erhält seine Eigenfarbe wieder und der Farbstoff findet sich in der überstehenden Lösung. Auch mit Pinachrom und Äthylzyanin fand eine derartige Adsorptionsverdrängung durch das Pinagelb, wenn auch langsamer, statt. Mit Pinazyanol blau gefärbtes Bromsilber wurde durch Pinagelb langsam grün gefärbt, der ursprüngliche Farbstoff wurde hier also wohl auch nicht entfernt. Allerdings wird auch umgekehrt ein Bromsilber, das zuerst mit Pinagelblösung behandelt wurde, darauf durch Lösungen von Isochinolinrot und Pinachrom angefärbt. Es kommt eben bei Adsorptionsverdrängungen nicht allein auf die mehr oder weniger starke Adsorbierbarkeit der einzelnen Stoffe, sondern auch auf deren Konzentration an[1]). Die starke Abhängigkeit der desensibilisierenden Wirkung von der Konzentration hat auch schon Hübl, l. c., speziell bei der Desensibilisierung einer Pinachromviolettplatte durch Pinagrün studiert. Er stellt hier allerdings Versuche an, um zu beweisen, daß es sich nicht um einen rein chemischen Einfluß der Farbstoffe aufeinander handeln könne.

Die oben mitgeteilten Versuche über die Austauschadsorption der Farbstoffe können natürlich nicht beweisen, daß auch die geringen Mengen von Farbstoff, die an der Oberfläche eines optisch sensibilisierten Bromsilberkornes sich befinden, durch den konzentrierten Desensibilisator vollständig verdrängt werden, immerhin ist man aber wohl berechtigt, anzunehmen, daß auch ein solcher Vorgang die Ursache der Aufhebung der optischen Sensibilisierung durch den Desensibilisator sein kann. Möglicherweise wirken beide Vorgänge, Adsorptionsverdrängung und die von Hübl herangezogene Aufhebung der Eigenempfindlichkeit des Sensibilisierungsfarbstoffes durch den Desensibilisator nebeneinander[2]).

Da nach der durchgreifenden Behandlung panchromatischer Platten mit Pinagelb ihre Farbempfindlichkeit restlos verloren geht, so verhalten sich solche Platten auch ganz wie ebenso behandelte unsensibilisierte Schichten. Sie können daher auch bei orangegelbem bzw. gelbem Lichte verarbeitet werden.

Bezüglich des Pinakryptolgelb möge hier noch bemerkt werden,

---

1) H. Freundlich und H. Masius, Gedenkboek van Bemmelen, Helder 1910, S. 88; Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 165.

2) In diesem Zusammenhange ist auch auf die Beobachtung des Verfassers zu verweisen (Phot. Korr. 1929, S. 10), daß gewisse Bromsilber-Kollodiumemulsionen an sich durch desensibilisierende Farbstoffe nicht merklich in ihrer Empfindlichkeit verringert wurden, daß aber nach der optischen Sensibilisierung diese Schichten sehr wohl ihre Farbenempfindlichkeit durch die Desensibilisierung einbüßten.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

daß nach einer neueren Untersuchung von Lüppo-Cramer: „Pinakryptolgelb als ausschließlicher Desensibilisator“[1]) frühere Angaben über diesen ausgezeichneten Desensibilisator einer Berichtigung bedürfen, wobei es allerdings nicht ausgeschlossen ist, daß zu verschiedenen Zeiten verschiedene Präparate unter dem Namen Pinakryptolgelb in den Handel gekommen sind. Es ist allerdings eine nicht zu leugnende Tatsache, daß das Pinagelb selbst durch Sulfit zerstört wird, daß man es daher nicht als Entwicklerzusatz, sondern nur als Vorbad gebrauchen kann. Man hat nun aber angenommen, daß auch in diesem Farbstoffe narkotisierte Platten noch durch den sulfithaltigen Entwickler wieder ihre alte Empfindlichkeit wieder erhielten. Es wurde aus diesem Grunde von Hübl und anderen vorgeschlagen, daß man zur Sicherheit dem Entwickler auch noch ein wenig Pinakryptolgrün zufügen solle. Dies ist aber nicht notwendig, denn mit Pinagelb angefärbtes Bromsilber ist, wie ähnliches von vielen andern Adsorptionsverbindungen bekannt ist, gegen das Sulfit so beständig, daß man es ohne Gefahr für das Negativ allein als Desensibilisator verwenden kann. Über die Sulfitreaktion bei anderen Bromsilberanfärbungen s. Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1930, Nr. 9.

Auch ungefärbte Bromsilberschichten werden von der Desensibilisierung in ihrer Empfindlichkeit gegenüber langwelligem Lichte viel stärker betroffen als gegenüber blauem oder ungefiltertem Lichte. Bisherige Versuche nach dieser Richtung bezogen sich stets auf Desensibilisatoren, die selber gefärbt waren und somit entweder selbst eine optische Sensibilisierung oder auch eine Filterwirkung ausüben konnten[2]). Verwendet man aber das nur schwach gefärbte Pinakryptolgelb oder besser noch die tatsächlich ganz farblosen Lösungen der mir von Herrn Dr. Schuloff zur Verfügung gestellten Verbindungen der Pinakryptolklasse aus Chinaldindimethylsulfat und m-Nitrobenzaldehyd oder aus 6-Methylchinaldindimethylsulfat mit m-Nitrobenzaldehyd, so tritt die desensibilisierende Wirkung unabhängig von jenen sekundären Erscheinungen auf. So zeigten sich Platten, die in den Lösungen dieser Farbstoffe 1 : 5000 gefärbt waren (trocken) gegenüber ungefiltertem Lichte nur durchschnittlich um 50° E.-H., durch ein einfaches Gelbfilter (Tartrazingelatine) hindurch aber um 90° gegenüber der Kontrollplatte desensibilisiert. Bei der Belichtung durch ein Orangefilter (Naphtholorange) tritt der Unter-

1) Lüppo-Cramer, Atelier des Phot. 1930, S. 4.

2) H. Stammreich, Handb. d. Phot. von H. W. Vogel, Neuausgabe von E. Lehmann, Bd. I, 1, Berlin 1929, S. 270.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

schied noch krasser hervor; hier wurde bei den längsten Belichtungen überhaupt kein normaler Lichteindruck, sondern nur eine Aufhellung des leichten ursprünglichen Schleiers der Platte in Form eines positiven Bildes der Skala erhalten[1]). Es ist auch aus diesem Grunde nicht verwunderlich, daß der Effekt der Desensibilisierung sich ganz besonders gegenüber farbenempfindlichen Platten äußert, zumal man annehmen darf, daß die Desensibilisatoren zunächst den Sensibilisierungsfarbstoff durch Austauschadsorption unwirksam machen (s. oben S. 300). Eine Erythrosinplatte, die nach 1 Sekunde langer Belichtung unter dem Orangefilter 54° E.-H. zeigt, gab nach einer Imprägnierung mit Pinakryptolgelb 1 : 5000 durch das gleiche Filter 30 Minuten lang belichtet, also nach 1800 mal längerer Belichtung nur 20°, nach dem Baden in der Lösung 1 : 1000 überhaupt keinen Eindruck mehr. Hierbei ist noch zu beachten, daß alle Desensibilisierungsvorgänge im nassen Zustande der Schicht noch viel ausgeprägter werden.

Über gleichzeitige Einwirkung von Isozyaninen und kleiner Mengen der Desensibilisatoren auf photographische Platten schrieb M. Mudrovcic, Phot. Industrie 1930, S. 953.

Nach Drucklegung des Manuskriptes erschien eine Arbeit des Verfassers: „Optische Sensibilisierung durch Desensibilisatoren“[2]), in der ganz ungewöhnlich starke optische Sensibilisierungen insbesondere durch Capriblau und Nilblau gefunden wurden. Eine mit sehr stark verdünnter (1 : 100000) Capriblaulösung gefärbte Diapositivplatte zeigte z. B. durch ein Rotfilter belichtet eine etwa 50fach höhere Empfindlichkeit als die ungefärbte Schicht und auch bei der Belichtung durch Orange- und Gelbfilter ergaben sich ähnlich starke Sensibilisierungen, während bei der Belichtung ohne Filter oder durch ein strenges Blaufilter Desensibilisierungen von 20° E.-H. beobachtet wurden. Solche Farbstoffe kann man also im Sinne der Hellichtentwicklung, die doch nie bei blauem, sondern stets bei längerwelligem Licht stattfindet, überhaupt nicht als Desensibilisatoren bezeichnen. Über die eigenartige Aufrichtung der Schwärzungskurve und eine Sensibilisierung auch ohne Filter durch Capriblau und andere Farbstoffe, die indessen nur bei ganz bestimmten Emulsionsarten (keimfreien Großkornschichten) stattfindet, vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1931, S. 1; Zeitschr. wiss. Phot., Bd. 30 (1931), S. 1.

1) Vgl. hierzu ähnliche Versuche am Jodsilber, Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1930, S. 329.

2) Phot. Korr. 1931, S. 85).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sechstes Kapitel.

Über Bildzerstörung bei der Hellichtentwicklung.

In zahlreichen Arbeiten[1]) habe ich ausführlich über den Herscheleffekt berichtet und festgestellt, daß dieser Effekt, den man lange als eine ausschließlich theoretisch interessante Erscheinung behandelte, doch auch in der Praxis eine große Rolle spielen kann. Gewisse Gaslichtpapiere (Satrox u. a.) sind nämlich nach stattgehabter Exposition so rotempfindlich geworden, daß das gewöhnliche Dunkelkammerlicht schon bei Bestrahlungszeiten, die durchaus zu den praktisch vorkommenden gehören, auf sie einwirkt. Diese Einwirkung äußert sich aber nicht etwa darin, daß die Papiere verschleiern, sondern vielmehr darin, daß das latente Bild mehr oder weniger weitgehend zerstört wird, ohne daß die geringste Spur von Schleier auftritt.

Die Desensibilisierung für die Hellichtentwicklung hat nun ihrer chemischen Natur nach eine große Verwandtschaft zu dem Herscheleffekt, denn auch sie beruht letzten Endes auf einer Umkehrung des normalen photochemischen Prozesses bei der Bromsilberzersetzung[2]). In Gegenwart desensibilisierender Farbstoffe verläuft

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1928, S. 142 u. 209; Phot. Korr. 1928, S. 108; Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 25 (1928), S. 308, Bd. 26 (1929), S. 249; Proceed. VII. International. Congr. London 1928, S. 45; Phot. Ind. 1929, Nr. 6 u. 25. Über die Unterstützung des Herscheleffektes durch Kupfer- und Eisensalze sowie zahlreiche Oxydationsmittel vgl. Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1928, S. 407 u. 506. J. Narbutt, Dissertation Gießen 1930; Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 28 (1930), S. 191, der die zuletzt zitierten beiden Arbeiten nicht erwähnt, fand ebenfalls die starke, den Herscheleffekt unterstützende Wirkung der Kupfer- und Eisensalze und eine noch stärkere des ebenfalls oxydierenden Vanadylnitrates, während zahlreiche andere Ionen ohne Wirkung waren. Die übrigens zum Teil bereits vorher bekannten Ergebnisse von Narbutt scheinen mir durchweg für die Auffassung des Herscheleffektes als Regressionsphänomen zu sprechen, wenn der Autor auch offenbar sich nicht gern unzweideutig zu dieser alten, doch so sehr plausiblen und durch zahlreiche Reaktionen gestützten Erklärung bekennen will.

2) In einer sehr gründlichen Studie über den Herscheleffekt kommt A. P. H. Trivelli, Phot. Ind. 1919, S. 1080, zu folgendem Ergebnis: „Es ist eine Tatsache,

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

aber der regressive photochemische Prozeß besonders durchgreifend und zwar auch auf den gewöhnlichen Negativschichten, die dem einfachen Herscheleffekt im allgemeinen nur dann zugänglich sind, wenn man sie den isolierten Strahlen des äußersten Rot aussetzt. Jeder Photographierende weiß, daß bei dem üblichen roten Dunkelkammerlichte eine Platte zwar sehr schnell schleiern kann, niemals aber ohne weiteres ausbleicht. Bei einer genügend desensibilisierten Platte liegen die Verhältnisse aber wieder ganz wie beim Satroxpapier; man erhält auf ihnen im roten Lichte zwar keinen Schleier, aber unter Umständen, die durchaus nicht als praktisch unmöglich zu bezeichnen sind, eine je nach der Zeitdauer mehr oder minder weitgehende Ausbleichung des Bildes selbst.

Man hört nun nicht selten die Äußerung, daß durch die Desensibilisierung eine so erhebliche Abschwächung des latenten Bildes erfolge, daß man lieber auf die großen Vorteile der Hellichtentwicklung verzichte, wenigstens dann, wenn es sich um sehr schwache Lichteindrücke, also vor allem bei unterexponierten Aufnahmen, handele.

Im Gegensatz hierzu stehen aber nicht nur Erfahrungen des Verfassers, sondern auch die zahlreicher Autoren und Praktiker, die keinerlei persönliche Voreingenommenheit in dieser Frage besitzen können.

R. E. Crowther[1]) beschäftigte sich als einer der ersten mit dieser Frage. Er konnte die in englischen Fachkreisen mehrfach behauptete geringe Abschwächung der zartesten Bilddetails durch den Zusatz von „Desensitol“ (Safranin) nicht bestätigt finden und führt sie auf ungenaue Beobachtungen zurück. O. Mente[2]) schreibt das Zurückbleiben desensibilisierter Platten im Beginne der Entwicklung einer verzögerten Diffusion in der durch den Farbstoff gequollenen Schicht zu und konstatiert auch, daß der Schwellenwert durch die Safraninbehandlung nicht im geringsten verändert werde. Crowther findet sogar, daß die vielfach hervorgehobene verzögernde Wirkung des Desensibilisierungsfarbstoffes auf die Hervorrufung mit manchen Entwicklern in vielen Fällen gestatte, die Platte länger ohne Schleierbildung zu ent-

---

daß der Herscheleffekt kein Desensibilisierungseffekt ist; er ist auf eine Zerstörung der Entwickelbarkeit des durch eine andere Belichtung bereits gebildeten latenten Bildes zurückzuführen. Es erscheint also angebracht, die Feststellung von Arens (dieses Handbuch Bd. II, 1, S. 712, Anm. von Lüppo-Cramer), daß die Desensibilisierung ein sensibilisierter Herscheleffekt sei, dahin zu ändern, daß Desensibilisatoren im allgemeinen Sensibilisatoren für den Herscheleffekt sind. Es hat den Anschein, daß auch das Umgekehrte der Fall ist, daß nämlich Sensibilisatoren für das latente Bild Desensibilisatoren für den Herscheleffekt sind.“ Über den Herscheleffekt im Ausbleichbild schrieb kürzlich auch F. Formstecher, Phot. Ind. 1931, S. 448.

1) R. E. Crowther, Brit. Journ. Phot. Bd. 68 (1921), S. 3181.

2) O. Mente, Kamera-Almanach 1921, Nr. 6, S. 81.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wickeln, so daß praktisch sogar eine höhere Empfindlichkeit erreicht werden könne, zumal man ganz schleierfreie Platten leichter verstärken könne als verschleierte. E. J. Wall[1]), der hervorragende Historiker der Farbenphotographie, bezieht sich auf wissenschaftlich-exakte Versuche von W. Ermen, die ergaben, daß durch die Desensibilisierung kein Verlust an Schattendetails entstände.

Dundon und Crabtree[2]), zwei Forscher des Kodak-Institutes, die sich besonders eingehend mit den Fragen der Desensibilisierung beschäftigt haben, betonen ausdrücklich, daß das Pinakryptolgrün das latente Bild nicht beeinflusse, wenn es unmittelbar vor oder während der Entwicklung angewendet werde. Dasselbe gelte auch für Phenosafranin und Pinagelb.

B. H. Caroll[3]) findet zwar, daß bei der Imprägnierung einer Platte mit Pinagrün und Bromkalium und besonders bei längerem Aufheben einer solchen Platte starke Verluste an der Substanz des latenten Bildes eintreten, daß aber ohne Bromsalz, wie es ja doch allein normal ist, der Effekt so gering sei, daß man beim gewöhnlichen Gebrauche der Desensibilisatoren diesen Verlust ganz vernachlässigen könne, wenn man nur die Platte unmittelbar nach der Desensibilisierung entwickele. Dundon und Crabtree[4]) bestätigen auch diese Angaben von Caroll. Sie fanden aber auch, daß ein latentes Bild auf Kino-Negativfilm innerhalb einer Woche infolge der Desensibilisierung merklich abgeschwächt werde, daß es daher nicht empfehlenswert sei, belichtete Negative nach der Desensibilisierung und vor der Entwicklung länger liegen zu lassen. An einer andern Stelle[5]) teilen Dundon und Crabtree mit, daß das latente Bild durch Pinakryptolgrün beim Aufbewahren nach 3 Monaten in bezug auf den Schwellenwert unverändert geblieben war, daß sich aber die Kontraste vermindert hatten.

Auch A. Hübl[6]) hat in dieser Richtung eingehende Versuche angestellt. Er sagt: „Man wird also bei der Hellichtentwicklung, wenn man vom Hydrochinon absieht, fast immer mit einer etwas längeren Entwicklungszeit rechnen müssen, was aber ohne Bedeutung ist, denn mit oder ohne Desensibilisierung entstehen bei gleich lang exponierten Platten schließlich doch die gleichen Details in den Schatten.“ H. Stammreich[7]) teilt mit, daß ein latentes Bild, das einer Schwärzung von 0,7 nach der Entwicklung entsprach, nach einstündigem Baden in einer hochkonzentrierten Lösung von Phenosafranin bei der Entwicklung eine Schwärzung von 0,4 ergab; die übrigen und in geringer konzentrierten Lösungen untersuchten Desensibilisatoren wirkten überhaupt nicht merklich abschwächend. Neuerdings erwähnt auch Fr. Hamer[8]) in einer Untersuchung über die desensibilisierenden Eigenschaften des basischen Scharlachs N, daß dieser Farbstoff eine leichte Zerstörung des latenten Bildes bewirke, während Safranin und Pinakryptolgrün diesen

---

1) E. J. Wall, American. Phot. Bd. XV (1921), S. 656.
2) Dundon und Crabtree, Phot. Ind. 1926, S. 917f.
3) B. H. Caroll, Journ. Phys. Chem. Bd. 29 (1926), S. 701.
4) A. a. O. S. 993.
5) Phot. Ind. 1926, Nr. 39.
6) Phot. Rundschau 1925, S. 463.
7) H. Stammreich, im Handb. d. Photogr. von H. W. Vogel, Neuausgabe von E. Lehmann, I. Bd., 1. Teil, Berlin 1929, S. 281.
8) Fr. Hamer, Phot. Journal 1930, S. 437; auch referiert Phot. Ind. 1930, S. 1122.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Fehler nicht zeigten. K. Jacobsohn[1]) kommt bei ähnlichen Untersuchungen zu dem Ergebnis, daß die desensibilisierte Platte zwar langsamer entwickle, bei guter Ausentwicklung aber die nicht behandelte Kontrollplatte vollkommen erreiche und daß man für die Praxis hieraus die Lehre ziehen müsse, desensibilisiertes Material lieber reichlich als zu kurz zu entwickeln.

Es ist nun trotz dieser übereinstimmenden Feststellungen, daß eine Bildzerstörung durch die bloße Desensibilisierung nicht erfolge, doch natürlich nicht ausgeschlossen, daß, wie in so vielen Fällen, auch bei diesen Reaktionen der desensibilisierenden Farbstoffe der individuelle Charakter des Negativmaterials eine Rolle mitspielte und daß daher doch tatsächlich auch Fälle vorkommen können, in denen unter den normalen Bedingungen der Praxis eine nennenswerte Wirkung der Farbstoffe auf das latente Bild eintrat. Es mag dies dahingestellt sein[2]). Aber ich glaube, daß man, wenigstens in vielen Fällen, den Verlust an Bildsubstanz an der falschen Stelle des Arbeitsganges gesucht hat und daß man die tatsächlich sehr große Wirkung des roten Lichtes hier unterschätzt. Man hat beobachtet, daß die desensibilisierte Platte auch bei einem sehr hellen roten Lichte keine Spur vonSchleier empfängt und denkt nicht daran, daß jetzt die umgekehrte Gefahr besteht: die Abschwächung des latenten Bildes durch das rote Licht in Gegenwart des die photochemische Reaktion mit seinem Oxydationsbestreben unterstützenden Desensibilisators.

In einer Untersuchung über diese praktisch so wichtige Frage[3]) habe ich an Hand von Schwärzungskurven und an Beispielen aus der Praxis die Bildzerstörung durch rotes Licht auf mit Pinagrün desensibilisierten Negativen dargestellt, auf die hier verwiesen werden möge. Die Abbildungen 57 und 58 geben einen solchen Vergleich wieder:

---

1) Phot. Ind. 1929, S. 1393.

2) Nach Eder (Bd. III, 4, S. 138 dieses Handb.) wirkt der Desensibilisator der Schleierbildung entgegen, vermindert jedoch etwas den Schwellenwert. Nach O. Papesch (Phot. Korr. 1928, S. 236) drücken die Desensibilisatoren meist die Schwellenwertsempfindlichkeit etwas herab (nicht mehr als 6^0 E.-H.), erhöhen aber die Klarheit und sind der Detailzeichnung in den hohen Lichtern günstig. P. V. Neugebauer (Photofreund 1930, S. 360) fand starke Schwellenwertsverminderungen durch Pinakryptolgelb und Pinakryptolgrün, geht aber doch wohl zu weit, wenn er deswegen es für empfehlenswert hält, ganz auf die Desensibilisierung zu verzichten. Denn die manchmal tatsächlich vorhandene leichte zerstörende Wirkung des Desensibilisators erstreckt sich wohl nur auf die sog. leere Gradation, die doch bei der Kopie meist nicht zum Ausdruck kommt. Vgl. unten S. 311.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1929, Nr. 20.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Abb. 57 ohne Rotnachbelichtung und Abb. 58 1 Minute lang rot nachbelichtet. Man sieht an den Kurven der Originalarbeit, daß selbst nach 20 Minuten langer Belichtung der (nassen)[1]) exponierten Platte unter einem allerdings sehr hellen roten Filter noch keine Spur von Schleier entstand, daß aber die Bildabschwächung bereits nach 10 Sekunden so erheblich war, daß man die oben erörterten Klagen verständlich findet, wenn man ähnliche Verhältnisse bei der Dunkelkammerbeleuchtung annehmen darf (120 kerzige Lampe). Nun

Abb. 57.

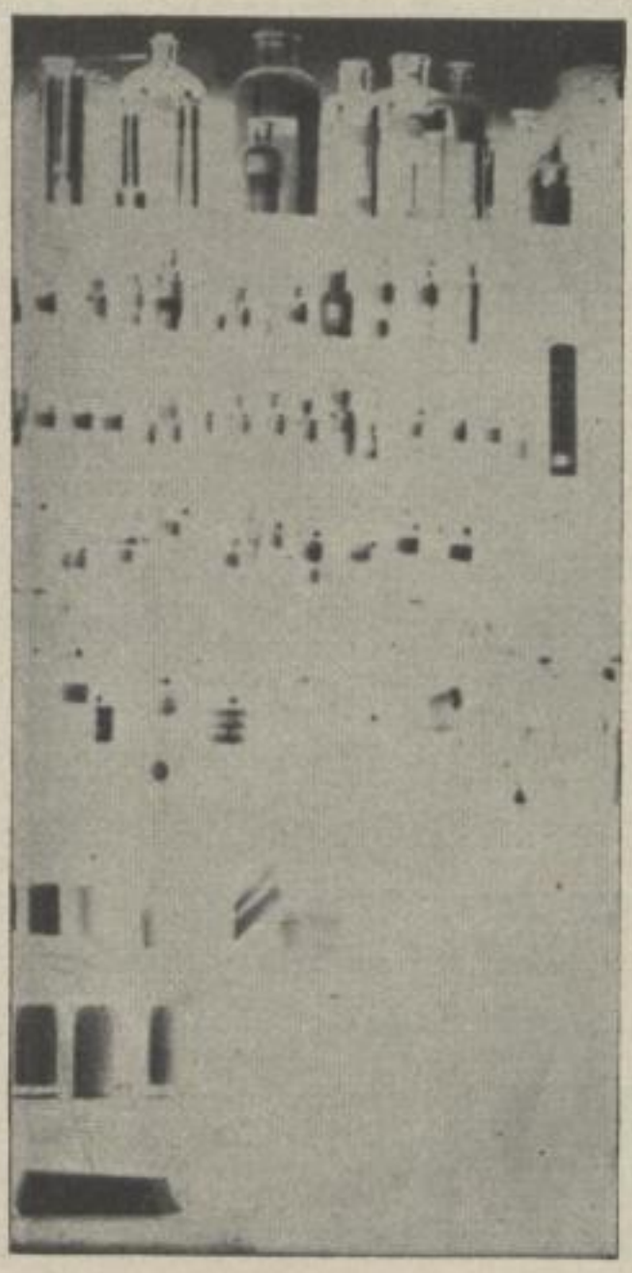


Abb. 58.

hört allerdings, wie auch Dundon und Crabtree festgestellt haben, die Gefahr einer Ausbleichung im roten Lichte auf, sobald die nar-

1) Der Herscheleffekt wird durch Anfeuchtung der Schicht ganz beträchtlich unterstützt (Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1930, S. 165). Dies fand neuerdings auch J. Narbutt (Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 28 [1930] S. 191). Ebenso erfolgt die Ausbleichung mit Hilfe von Desensibilisatoren viel durchgreifender im nassen Zustande der Schicht (Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 27 [1930], S. 305). Ein besonders lehrreiches Beispiel der Beschleunigung eines Regressionsvorganges durch Wasser bietet die Quecksilberjodür-Gelatine: die im trockenen Zustande im Lichte dunkelbraun angelaufene Platte wird bei der Benetzung momentan wieder ganz hell (Bd. II, 1, S. 618 u. 620 dieses Handb.).

kotisierte Platte im Entwickler liegt und die Entwicklung begonnen hat. Vor diesem Zeitpunkte hat aber ja auch niemand ein Interesse daran, die desensibilisierten Negative längere Zeit einem so intensiven roten Lichte in großer Nähe auszusetzen.

Im Anschlusse an die oben erwähnten Abklingungsverluste des latenten Bildes in Gegenwart desensibilisierender Farbstoffe möge an das Abklingen des Bildes ohne derartige Substanzen erinnert werden (Bd. II, 1, S. 619). Angaben über ein verhältnismäßig rasches Abklingen wurden in neuerer Zeit wieder gemacht von H. W. Bennett, R. P. Stewart und A. F. Sergeant (Brit. Journ. Phot. 1928, S. 200, 239 u. 254). Merkwürdige Dinge berichtete in dieser Beziehung unlängst J. C. Mol (referiert nach „Photofreund" 1930, S. 392). Er beobachtete an mehreren Filmsorten des Handels — besonders wenn sie feucht aufgehoben worden waren —, daß das latente Bild nach wenigen Monaten insofern stark zurückgegangen war, als das Erscheinen der ersten Bildspuren bei der Hervorrufung auf den gelagerten Filmen eine außerordentlich starke Verzögerung erfuhr. Der Autor zieht aus seinen Beobachtungen den allerdings wohl unmöglichen Schluß, daß das latente Bild nicht eigentlich zurückgegangen, sondern von der Oberfläche der Bromsilberschicht mehr nach deren Innern gewandert sei.

Die oben S. 309 bereits erwähnte Behauptung von Neugebauer, das latente Bild werde in einem solchen Maße durch die Desensibilisatoren angegriffen, daß man von der Hellichtentwicklung überhaupt abraten müsse, wurde weiterhin richtig gestellt von H. Dürr[1]), Lüppo-Cramer[2]) und K. Jacobsohn[3]). Auch ein Leitartikel des Brit. Journ. Phot. 1930, S. 758 bestreitet die Behauptungen von Neugebauer, ebenso C. Emmermann (Filmtechnik 1931, Nr. 7) und K. Wolter (Phot. Rundschau 1931, S. 198). Alle neueren Autoren gehen mit den früheren, oben S. 307 bereits zitierten einig darin, daß die Abschwächung des latenten Bildes durch die Desensibilisatoren bei richtiger Behandlung des Prozesses so gering ist, daß man zwar bei genaueren sensitometrischen Feststellungen einen Verlust an Bildsubstanz von durchschnittlich 4°, im Höchstfalle 6° Eder-Hecht beobachten kann, daß dies aber in der Praxis wohl nur in seltenen Ausnahmsfällen, d. h. bei unterexponierten

1) Photofreund 1930, S. 440; 1931, S. 82 und 137.
2) Photofreund 1931, S. 7.
3) Phot. Ind. 1931, S. 9; siehe ebenda S. 247 und 197.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Aufnahmen in die Erscheinung tritt. Auch der auf diesem Gebiete praktisch ganz besonders erfahrene H. Kühn[1]) verfaßte anläßlich der Neugebauerschen „Alarmartikel“ im „Photofreund“ einen Aufsatz: „Setzt die Plattennarkose eine längere Belichtungsdauer voraus?“, in dem er u. a. sagt: „Nachdem ich nun mehrere tausend Platten und Filme in dieser Weise behandelt habe, kann ich sagen: von einer Beeinträchtigung des latenten Bildes durch die Narkose kann, wenn bei geeignetem Grünlicht entwickelt wird, nicht die Rede sein.“

Die oben bereits ausgesprochene Vermutung, daß die gelegentlich auftauchenden Behauptungen von einer Abschwächung des latenten Bildes durch die Desensibilisatoren in einem unzuträglichen Maße auf die Einwirkung des roten Lichtes zurückzuführen sei, hat viel Wahrscheinlichkeit für sich. Zumal in Dunkelkammern beschränkten Umfanges wird vielleicht häufig aus Unkenntnis der Sachlage die im Desensibilisator liegende Platte lange dem roten Lichte ausgesetzt, das in überraschend kurzer Zeit das Bild zerstört. Man sollte also die Hellichtentwicklung, wie es ursprünglich von mir stets empfohlen wurde, ausschließlich bei gelbem oder aber nach den Vorschlägen von Kühn bei passendem grünen Lichte vornehmen, das rote Licht aber ausschalten, bzw. die Schale bedeckt halten, wenn man bei rotem Lichte narkotisiert. Nach neuesten Untersuchungen von H. Dürr (Phot. Ind. 1931, S. 574) kommt es sehr auf die Art des Rotfilters, d. h. auf die von diesem durchgelassenen infraroten Strahlen an, ob das Bild auf der desensibilisierten Schicht mehr oder weniger weit zerstört wird. Vgl. auch Dr. Charlotte Zipfel, Phot. Chronik 1931, S. 263.

1) Camera, 1931, S. 213.

Siebentes Kapitel.

Eine neuartige Verstärkung des latenten Bildes auf desensibilisierten Schichten.

Im vorigen Absatz wurde über die Bildzerstörung durch rotes Licht auf desensibilisierten Schichten berichtet. Es hatte sich hierbei gezeigt, daß die bisweilen behauptete erhebliche direkte Abschwächung des latenten Bildes durch die desensibilisierenden Farbstoffe wohl meistens, um nicht zu sagen immer, auf einem Irrtum beruht, da sie in Wirklichkeit nur einer allerdings leicht .vorkommenden, zu lange dauernden Einwirkung des roten Lichtes zuzuschreiben ist. In Fortsetzung dieser Versuche studierte ich nun zunächst auch das Verhalten der desensibilisierten Platten gegenüber gelbem und grünem Lichte unter ähnlichen Bedingungen, wobei sich ein überraschendes Resultat ergab.

Es ist aus zahlreichen Arbeiten des Verfassers[1]) bekannt, daß auf gewissen feinkörnigen Bromsilberschichten wie Diapositivplatten und Gaslichtpapieren (Satrox-Papier), zumal wenn diese Kupfersalze oder andere, die photochemische Regression begünstigende Zusätze enthalten[2]), die Abschwächung des latenten Bildes nicht nur durch rein rotes, sondern auch durch Licht erfolgen kann, das durch gelbe oder grüne Scheiben gefiltert wird. Wie E. Mauz[3]) feststellte, liegt die kurzwellige Grenze dieses Effektes, einer Variante des Herscheleffektes, beim Satrox-Papier bei einer Wellenlänge von etwa 600 $\mu\mu$[4]).

Hochempfindliche Platten hatten sich aber, auch dann, wenn sie mit einem Desensibilisator versehen waren, stets anders verhalten[5]): eine Ausbleichung bei Abwesenheit auch von Bromionen war bei ihnen

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1928, S. 142 u. 209; Phot. Korr. 1928, S. 108; Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 25 (1928), S. 308.

2) Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1928, Nr. 15 u. 19.

3) E. Mauz, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 26 (1929), S. 289.

4) Als Schwerpunkt der Aufhellung im Herscheleffekt bestimmte H. Tollert (Zeitschr. physikal. Chem. Abt. A, Bd. 140, S. 377) $\lambda = 7430$ Å.

5) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1926, Nr. 43, 44 u. 48.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

stets nur im roten Licht erfolgt. Neue Versuche zeigten nun aber, daß auf hochempfindlichen Schichten das latente Bild in Gegenwart eines Desensibilisators nicht nur nicht abgeschwächt wird, sondern unter Umständen sogar erheblich und in praktisch verwertbarem Grade verstärkt werden kann, ehe ein störender Schleier auftritt.

Selbst bereitete hochempfindliche Platten (Siedeemulsion) wurden zuerst unter Chapman-Jones-Skalen belichtet und dann in Pinagrünlösung 1—5000 3 Minuten lang gebadet. Eine dieser noch nassen

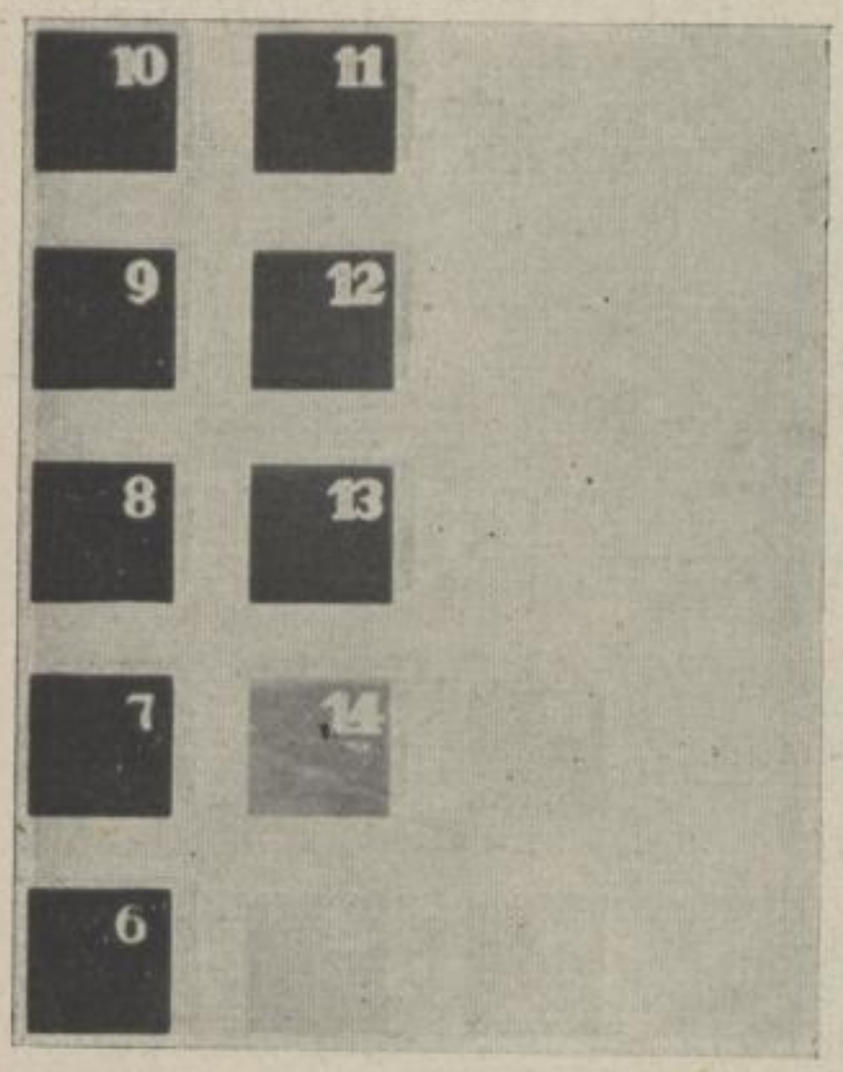


Abb. 59.

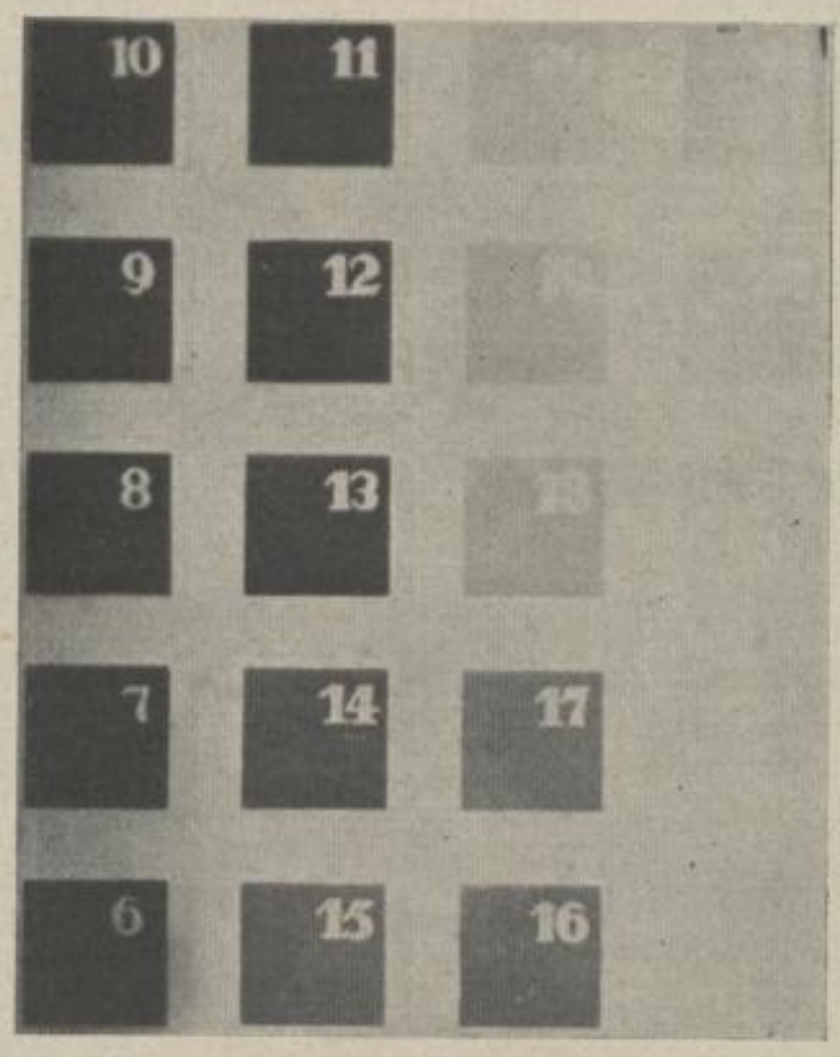


Abb. 60.

Platten wurde dann unter einem alles Blau absorbierenden Gelbfilter nach E. König in 45 cm Abstand von einer 16 kerzigen Osramlampe 5 Minuten lang diffus nachbelichtet und neben der nur gefärbten, ebenfalls noch nassen Kontrollplatte entwickelt. Da hierbei bald Schleier auf der nachbelichteten Platte auftrat, kann man die Platten in einem normalen Rapidentwickler nur kurz hervorrufen, erkennt aber trotzdem deutlich, daß infolge der Nachbelichtung unter dem Gelbfilter 2—3 Skalenfelder mehr erschienen sind. Auch Phenosafranin verhält sich ähnlich dem Pinagrün.

Wesentlich besser als durch das Gelbfilter gestaltet sich der Effekt bei Benutzung eines grünen Filters. Ich verwendete das von

SLUB Dresden

E. J. Wall[1]) als Grünfilter für panchromatische Platten angegebene mit Naphtholgrün und Patentblau hergestellte Filter, das ich noch mit einem Gelbfilter kombinierte. Der Effekt der Bildverstärkung tritt sowohl bei Benutzung von Pinagrün wie von Pinagelb als Desensibilisator unter den angegebenen Bedingungen sehr weitgehend auf.

Da unter dem Grünfilter eine Verschleierung nicht so leicht eintritt, so kann man auch länger nachbelichten und die normale Zeitdauer entwickeln. Die Abb. 59 und 60 zeigen zunächst an Sensitometerskalen von Jones den Effekt der Bildverstärkung nach 15 Minuten langer Nachbelichtung durch das Grünfilter auf einer nach der Skalenbelichtung mit Pinagrün desensibilisierten Platte, Abb. 59 nur gefärbt, Abb. 60 grün nachbelichtet. Auf dem Original sind infolge der Verstärkung 4 Skalenfelder mehr zur Abbildung gelangt.

Abb. 61.

In den Abb. 61 und 62 wird der Effekt an einem Beispiel aus der Praxis dargestellt. Die Platten (Erythrosin-Badeplatten) wurden erheblich kürzer als normal, aber natürlich genau gleich exponiert und dann beide 3 Minuten lang in Pinagelblösung 1 : 5000 gebadet. Abb. 61 ist die Kontrollplatte. Abb. 62 die nachbelichtete. Die Überlegenheit des Negativs in Abb. 62 ist ohne weiteres ersichtlich und im vorliegenden Falle zweifellos von praktischer Bedeutung. Denn die Verstärkung der desensibilisierten Platte durch die Grünnachbelichtung wirkt wie eine beträchtliche Empfindlichkeitssteigerung ohne jede Schleierbildung.

Auch mit den basischen Farbstoffen Rhodamin B, Isochinolinrot und Orthochrom T sensibilisierte Badeplatten verhielten sich

1) K. Jacobsohn, Das Arbeiten mit farbenempfindl. Platten, Berlin 1929, S. 136. Die Kombination von Naphtholgrün, Patentblau und Tartrazin empfahl schon E. König (Arb. m. farbenempf. Platten, Berlin 1904, S. 68).

ähnlich wie die Erythrosinplatte und ungefärbte Platten derselben Emulsion. Trotzdem gehört aber die Reaktion — leider! — zu den individuellen, denn sie tritt nicht bei allen Plattensorten auf. Ich möchte aber lieber darauf verzichten, für die Verstärkungsreaktion geeignete oder ungeeignete Marken zu nennen, da es hier wahrscheinlich gar nicht so sehr auf das Fabrikat, wie auf Imponderabilien bei der Herstellung ankommt, die auch bei ein und demselben Fabrikate verschieden sein können. Teilweise scheint nämlich schon der mehr oder weniger hohe Gehalt der Schicht an Bromsalz das Resultat beträchtlich zu beeinflussen, denn ich erhielt sowohl bei eigenen wie bei einigen fremden Emulsionen, die im ursprünglichen Zustande den Verstärkungseffekt durch grünes Licht nach stattgehabter Desensibilisierung gar nicht, bzw. nur schwach gaben, eine erhebliche Wirkung (bis 14, 16, in einem Falle sogar 20° E.-H.!) wenn die fertigen Platten vorher nochmals gründlich gewaschen worden waren. Überdies ließ sich feststellen, daß bei Zusatz von Bromsalz zur Desensibilisierungslösung der Verstärkungseffekt durch die grüne Nachbelichtung nicht auftritt.

Abb. 62.

Aber es müssen auch noch andere individuelle Gründe in der Emulsion vorliegen, die den Effekt beeinflussen[1]). In dieser Beziehung liegen ganz ähnliche Verhältnisse vor wie bei der Hypersensibilisierung, über die Kurt Jacobsohn[2]) interessante Mitteilungen machte. Bei diesen seinen Versuchen fand Jacobsohn, daß nur die wenigsten Emulsionen des Handels für die Hypersensibilisierung geeignet sind und von diesen wiederum

1) Vgl. auch meine Arbeit in der „Camera“ (Luzern) 1928, S. 182.
2) Kurt Jacobsohn, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 27 (1929), S. 19.

nur einige wenige einen Effekt in der gleichen Größenordnung ergeben, wie er zuerst gefunden wurde.

Wegen dieser Unzuverlässigkeit der beschriebenen neuen Reaktion, der Verstärkung des latenten Bildes auf einer desensibilisierten Platte durch grünes Licht, kann man ihr leider keinen praktischen Wert zuschreiben. Denn man kann für die Praxis kein Verfahren empfehlen, das nicht immer funktioniert. Immerhin bestätigen aber auch meine Versuche die schon von Dundon und Crabtree[1]) mitgeteilte praktisch wichtige Beobachtung, daß die Zerstörung, die das latente Bild nach der Desensibilisierung erfährt, wenn man es zu lange dem roten Lichte aussetzt, durch passende grüne Beleuchtung der Dunkelkammer vermieden wird. Es ist also wohl auch aus diesem Grunde die von Heinrich Kühn[2]) so lebhaft befürwortete Anwendung eines passenden Grünblaufilters zur Dunkelkammerbeleuchtung zu empfehlen. Eine etwaige Verstärkung des latenten Bildes durch zu lange dauernde Grünnachbelichtung der desensibilisierten Platte würde ja, wenn auch vielleicht nicht immer erwünscht, so doch jedenfalls weniger schädlich sein als eine Abschwächung. Hierzu ist noch zu bemerken, daß die Abschwächung durch rotes Licht bei gleicher Lichtquelle und Einwirkungsdauer, wie oben angegeben, erheblich weiter reichte als im günstigsten Falle die Verstärkung durch grüne Nachbelichtung in der entgegengesetzten Richtung. Die Verarbeitung der desensibilisierten Platten bei grünem Lichte ist also auf alle Fälle viel sicherer als die bei rotem[3]), vorausgesetzt, daß man überhaupt Wert darauf legt, möglichst verschwenderisch mit dem Lichte umzugehen.

Was nun die Erklärung der eigenartigen Bildverstärkung durch grünes oder auch gelbes Licht nach stattgehabter Desensibilisierung anlangt, so handelt es sich hier wohl um eine neue und noch durchaus nicht ganz geklärte Variante der bereits 1841 von Edm. Becquerel entdeckten Wirkung gelben und grünen Lichtes, die durch blauviolette Lichtstrahlen eingeleitete photochemische Zersetzung des Halogensilbers fortzusetzen, während das rote Licht die primäre Lichtwirkung zerstört. Bei unsern hochempfindlichen Platten treten

---

1) Dundon und Crabtree, Phot. Ind. 1926, Nr. 19. Eine Verstärkung des desensibilisierten latenten Bildes durch die grüne Nachbelichtung ist von diesen Forschern übrigens nicht beobachtet worden.

2) Heinr. Kühn, Phot. Rundschau 1928, S. 16, 313 u. 504.

3) Vgl. hierüber auch Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1928, S. 142; E. Fuchs, ebenda 1930, S. 401.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

diese beiden Effekte im allgemeinen gar nicht oder doch nur andeutungsweise auf, die Gegenwart eines Desensibilisators verändert aber die Verhältnisse so sehr, daß die „rayons continuateurs“ und „destructeurs“ im Sinne Becquerels hier wieder eine ganz ähnliche Bedeutung erlangen wie in den Urzeiten der Photographie.

Über Becquerel- und Herscheleffekt auf Jodsilber s. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1930, Nr. 24.

Über Zerstörung und Verstärkung des Bildes bei der Hellichtentwicklung s. auch Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot., Bd. 27 (1930), S. 305.

Die Verstärkung durch grünes Licht wurde auch neuerdings bestätigt von H. Dürr (Photofreund 1931, S. 141).

E. Haeger (Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstrahlen Bd. 42, Heft 2, S. 233—252) stellte eine eingehende Untersuchung an: „Verkürzung der Belichtungszeit und Verbesserung der Bildwiedergabe von Röntgenaufnahmen durch Anwendung eines besonderen Fortbelichtungsverfahrens.“ Das von Haeger sogar zum Patent angemeldete(!) Verfahren wendet die oben beschriebene Verstärkung durch Grünnachbelichtung des mit einem Desensibilisator behandelten latenten Bildes auf die Röntgenographie an und die Arbeit zeigt an Hand von zahlreichen Vergleichsaufnahmen, daß durch dieses Verfahren der „Fortbelichtung“ das latente Bild des zuvor narkotisierten Röntgenfilms in der Art verstärkt wird, daß eine weitere Verkürzung der Belichtungszeit mit Röntgenstrahlen möglich ist und daß außerdem infolge der vorwiegenden Verstärkung der knapp belichteten Bildstellen die Bildwiedergabe an und für sich verbessert wird. Das oben über den praktischen Wert dieses Verstärkungsverfahrens beim gewöhnlichen Lichtbilde Gesagte dürfte indessen auch wohl für das Röntgenbild zutreffen: es wird wahrscheinlich sehr vom Negativmaterial abhängen, ob bzw. inwieweit die erwünschte Wirkung eintritt. Es sei hier aber darauf hingewiesen, daß der normale Becquerel-Effekt (d. h. ohne Desensibilisator; Nachbelichtung durch gelbes oder rotes Licht) beim latenten Röntgenstrahlenbilde auch unter solchen Bedingungen eine beträchtliche Wirkung ausüben kann, die das latente Lichtbild nicht verstärken (Dieses Handb. Bd. II, 1, S. 319). Es ist daher auch sehr wohl möglich, daß die von Haeger beschriebene Verstärkung des latenten Röntgenstrahlenbildes durch die Grünnachbelichtung in Gegenwart von Desensibilisatoren einer allgemeineren Anwendung fähig ist als in der gewöhnlichen Photographie.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Achtes Kapitel.

Die Ausbleichreaktionen und die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz.

Stationärer Zustand auf desensibilisierten Schichten.

Die photochemische Zersetzung des Halogensilbers ist ein umkehrbarer Vorgang, der um so mehr in die Erscheinung tritt, je größer die Tendenz zur Wiedervereinigung des Silbers mit dem Halogen ist. Aus diesem Grunde erfolgt ein spontanes Abklingen der photochemischen Reaktionen besonders beim Jodsilber, noch mehr beim Quecksilberjodid in sehr auffälliger Weise[1]), während ein Abklingen bei Bromsilber nur unter besonderen Umständen zu bemerken ist. Eine Folge dieser Tendenz zur Rückbildung des ursprünglichen lichtempfindlichen Körpers sind auch die bisher meist nur beim Bromsilber studierten Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz, die man mit dem Namen „Schwarzschildeffekt“ zu bezeichnen pflegt[2]). Beim Bromsilber sind diese Abweichungen verhältnismäßig gering, sie erreichen aber bei den Jodiden des Silbers und des Quecksilbers erhebliche Beträge[3]).

Bezüglich des Quecksilberjodids, das in dieser Beziehung besonders lehrreich ist, mögen folgende ältere Versuche des Verfassers[4]) hier wiedergegeben werden. Ich schrieb a. a. O.:

„Während eine Quecksilberjodid-Gelatineplatte in 50 cm Abstand von der Lichtquelle eine Minute lang belichtet 94 Grade der Eder-Hecht-Skala lieferte, zeigte die in 2 m Abstand gleichem i. t. entsprechend 16 Minuten lang belichtete nur ein dünnes Bild bis 70; in 4 m Entfernung 2 Stunden lang belichtet, d. h. doppelt so lange

---

1) Lüppo-Cramer Bd. II, 1, S. 619 dieses Handb.

2) Siehe auch dieses Handb. Bd. III, 4.

3) Zum Schwarzschildeffekt vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, Nr. 14 u. 15, 20, 33; „Belichtungs-Anomalien“ Phot. Rundschau 1927, S. 259. Dort andere Literatur. Eine neuere Arbeit über das Versagen der Bromakzeptoren beim Schwarzschild- und Herscheleffekt: Phot. Ind. 1930, Nr. 50 unter III.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1929, S. 99.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

als hier dem Produkte aus Zeit und Intensität entsprechen würde, entstand nur ein ganz dünnes Bild bis 40. Auch der bloße Abklingungsverlust (im Dunkeln) nach der Belichtung von einer Minute in 50 cm Entfernung ist bereits nach 16 Minuten sehr weitgehend, er erstreckt sich allerdings weniger auf die Gradzahl als auf die Dichte des Bildes. Nach einer Stunde war der reine Abklingungsverlust aber weit größer als die Differenz zwischen den Effekten der Belichtungen von einer Minute in 50 cm Entfernung bzw. 16 Minuten in 2 m. Nach 4½ Stunden war das latente Bild praktisch vollständig abgeklungen, es waren nur noch Spuren zu entdecken. Bei diesen Versuchen tritt der Charakter des Schwarzschildeffektes als Folge der Regression des primären photochemischen Prozesses, die hier auch ohne eine zweite Belichtung sehr rasch eintritt, noch überzeugender als bei irgendeinem andern bisher untersuchten Körper in die Erscheinung."

In einer Abhandlung: „Der Intensitätsfaktor bei der Belichtung des Jodsilbers[1]) führte ich dann weiter aus, daß auch die photochemische Zersetzung des Jodsilbers in ganz ähnlichem Grade von der Intensität des wirkenden Lichtes abhängt, dergestalt, daß auf kurz vorbelichteten Schichten je nach der Intensität der zweiten Belichtung Positive oder Negative entstehen, und zwar Ausbleichungen bei geringerer, Schwärzungszunahmen bei höherer Intensität. Bei den diese Untersuchungen illustrierenden Abbildungen zeigen sich auch ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie bei den Ausbleichbildern auf desensibilisiertem Bromsilber als „zweite Umkehrungen" bereits früher von mir beschrieben wurden. Es ist beim Jodsilber auch als besonders bemerkenswert hervorzuheben, daß hier der Regressionsprozeß viel höher empfindlich ist als der primäre[2]). Die Zusammenhänge dieser Erscheinungen mit Herscheleffekt und Solarisation sind an den zitierten Stellen besprochen.

In einer weiteren zusammenfassenden Arbeit: „Der Zeiteffekt bei den Ausbleichreaktionen"[3]) wurde alsdann auch gezeigt, daß die Ausbleichung vorbelichteter und dann mit Desensibilisatoren angefärbter Bromsilberplatten ganz von der Lichtintensität abhängt. Bei raschem Zuströmen der Lichtenergie entstand je nach der absoluten Bestrahlungszeit entweder ein ganz oder teilweise „normales" Bild, während bei langsamem Zuströmen ein gleichmäßiges Ausbleich-

---

1) Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1929, S. 65; vgl. auch eine weitere Arbeit ebenda S. 119.

2) Siehe auch Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 27 (1929), S. 1.

3) Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 24 (1927).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bild entsteht, das auch hier die beträchtlich größere Empfindlichkeit der Ausbleichreaktion infolge des Zeiteffektes zeigt.

Die wesensgleiche Übereinstimmung des Ausbleichungsvorganges vorbelichteter desensibilisierter Bromsilberschichten mit andern Regressionsvorgängen zeigt sich auch in einer Erscheinung, die ich in einer Arbeit: „Stationäre Zustände in photographischen Schichten“[1]) ausführlich beschrieb und die hier kurz referiert werden möge.

Bei der Quecksilberjodidgelatine hatte ich schon im Jahre 1903[2]) beobachtet, daß hier wesentlich andere Verhältnisse als beim Bromsilber vorliegen. Ich schrieb damals: „Bei der Quecksilberjodidgelatine ist eine geradezu unglaubliche Überexposition statthaft und man erhält ohne Veränderung des Entwicklers noch fast genau dasselbe Bild wie bei einer kurzen Exposition. So erhielt ich kopierfähige Bilder bei Belichtungen, die im Verhältnis von mindestens 1 : 1000 standen, in derselben Hervorrufungslösung.“

F. Kropf[3]) hat diese meine Angaben später bestätigt und schreibt: „Es macht diese Erscheinung den Eindruck, als wenn zwischen dem Entstehen des latenten Bildes und dem von Lüppo-Cramer beobachteten Abklingen ein Gleichgewichtszustand eintreten würde.“ Ähnliche Verhältnisse wurden dann auch beim Jodsilber von mir beobachtet[4]): bei gleichbleibender Lichtintensität war es so gut wie gleichgültig, ob man die Jodsilberplatte 30 Sekunden oder ebenso viele Minuten lang belichtete; bei der Hervorrufung im alkalischen Amidol entstand sogar bei der sechzigmal längeren Belichtung meist noch weniger von der Skala als bei der kürzeren Belichtung.

Ganz unabhängig von diesen Reaktionen fanden nun vor einiger Zeit H. Arens und J. Eggert[5]) eine Reaktion an desensibilisierten Bromsilberplatten, die nach meiner Ansicht auch eine Variante der oben geschilderten stationären Zustände bei Jodsilber und Quecksilberjodidplatten ist. Arens und Eggert fanden nämlich bei Bromsilberschichten, die mit Bromkalium und Phenosafranin desensibilisiert worden waren, daß sie immer dasselbe Bild erhielten, wenn sie bei gleichbleibender Lichtquelle z. B. 1000 Sekunden oder beliebig länger belichteten.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1930, Nr. 29.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 614.
3) F. Kropf, Phot. Rundschau 1910, S. 185; Phot. Korr. 1914, S. 22.
4) Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1929, S. 65.
5) H. Arens und J. Eggert, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 26 (1928), S. 121.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Abb. 63 stellt ein Densogramm[1]) dar, das jenes Stationärwerden an einer Serie von Schwärzungskurven zeigt. Diapositivplatten wurden zuerst passend diffus vorbelichtet, dann mit Phenosafranin und Bromkalium imprägniert und darauf verschieden lange unter dem Goldbergschen Graukeil belichtet. Es ergab sich hierbei ein fast völliges gleichbleibendes Auftreten des Umschlagpunktes vom Ausbleichpositiv ins Negativ. Die Belichtung unter der Skala betrug:

1. 1 Minuten	5. 20 Minuten
2. 2 „	6. 30 „
3. 5 „	7. 60 „
4. 10 „	8. 120 „

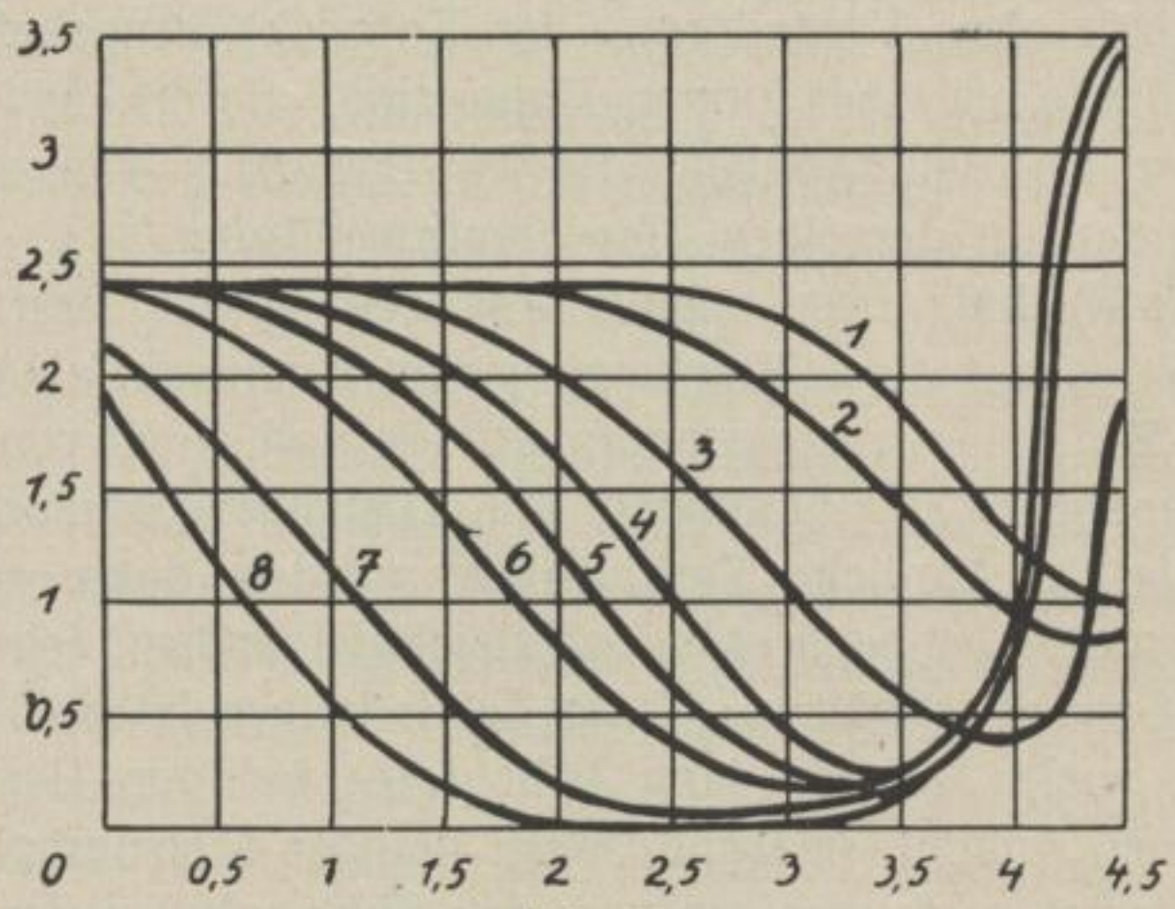


Abb. 63.

Man sieht, daß von Kurve 4 an bis 8, also in einem Belichtungsintervall von 1 : 12 die durch den wiederansteigenden Ast der Kurve dargestellte Negativbildung in annähernd demselben Belichtungspunkte beginnt[2]), während die Ausbleichung zum Positiv in den schwächer belichteten Skalenteilen mit zunehmender Belichtung immer weiter zunimmt. Gerade diese Zunahme der regressiven Reaktion ist ja die Ursache, daß der primäre Prozeß (bei gleicher Lichtintensität) nicht weiter kommen kann! Bei Versuchen unter der E.-H.-Skala variierte der Umschlagspunkt in einem Belichtungsintervall von 10 bis 145 Minuten auch nur um 4 bis höchstens 6° in seiner Lage.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1930, Nr. 29.

2) Das „Negativ", die Zunahme der Schwärzung, ist hier natürlich erst von der primären Schwärzung (2,4) an zu rechnen!

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Weitere Beispiele von stationären Wirkungen werden an der zuletzt zitierten Stelle mitgeteilt.

Das Urphänomen bei all diesen Erscheinungen ist offenbar in dem Regressionsbestreben des Halogensilbers zu suchen, das durch verschiedene desensibilisierende Momente begünstigt, bzw. auch erst geweckt wird. Letzten Endes sind daher auf Regression zurückzuführen: Schwarzschildeffekt, Herscheleffekt[1]), Desensibilisierung und Ausbleichung mit Desensibilisatoren, Abklingen des latenten Bildes und Stationärwerden auf gewissen Schichten sowie endlich auch mit gewissen Abänderungen die gewöhnliche Solarisation[2]).

---

1) Auch nach diffuser Vorbelichtung mit dunkelrotem Lichte erhält man auf geeigneten Platten durch Nachbelichtung durch dasselbe dunkelrote Filter den Herscheleffekt, der in diesem Falle besonders deutliche Verwandtschaft mit der gewöhnlichen Solarisation zeigt. Unter diesen Verhältnissen zeigte sich, wie in den zu Eingang dieses Kapitels bereits berichteten Fällen auch die viel größere Empfindlichkeit des Ausbleichprozesses gegenüber der primären bei der Wirkung des langwelligen Lichtes. Einen Herscheleffekt ohne Vorbelichtung und ohne besondere Filter außer den in der Eder-Hecht-Skala gegebenen Streifen erhielt ich auch auf Bromsilber-Kollodiumemulsion. Wie ich früher (Phot. Korr. 1929, S. 6) mitgeteilt habe, werden gewisse Bromsilber-Kollodiumemulsionen beim längeren Stehen in reinem Wasser stark latent verschleiert, was nur durch Reduktionswirkung einer im Kollodium meist vorhandenen Verunreinigung in Gegenwart des Wassers erklärt werden kann. Solche Platten nehmen, offenbar infolge des in ihren Schichten entstandenen hochdispersen Silbers als eines optischen Sensibilisators eine hohe Farbenempfindlichkeit an, die aber eben wegen des gleichzeitig entstandenen latenten Schleiers in normalen Entwicklern nicht zum Ausdruck kommt. Ruft man derartige Emulsionen aber in alkalifreiem Metol-Sulfit in Gegenwart von erheblichen Bromsalzmengen hervor, so gelingt es, den Schleier weitgehend hintanzuhalten und man erhält dann unter den schwächer belichteten Teilen des Gelb- und Rotstreifens, aber auch in den höheren Zahlen der Grauskala ein umgekehrtes Bild.

2) H. Kieser, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 26 (1929), S. 325, macht auf die psychologisch bemerkenswerte Tatsache aufmerksam, daß die meisten Vertreter der Gültigkeit des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes für den photographischen Prozeß Gegner der Regressionstheorie sind. Dabei geht W. Meidinger, Handb. d. physikal. Optik, Leipzig 1927, S. 50, sogar so weit, die Regressionstheorie wegen der vermeintlichen Unvereinbarkeit mit dem Äquivalentgesetz abzulehnen! Andererseits hat Fr. Weigert, Zeitschr. phys. Chem. Bd. 99 (1921), S. 500, gerade unter Hinweis auf die Solarisation die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes bezweifelt. Ähnliche Erwägungen stellte auch T. Slater Price an (Photogr. Journal Bd. 65 [1925], S. 310). — Angesichts der vielen Ausnahmen, die das Einsteinsche Gesetz den Tatsachen läßt, weil es ja nur etwas über den Primärprozeß aussagen kann (vgl. z. B. M. Bodenstein, Zeitschr. angew. Chemie 1930, S. 819; A. Coehn und G. Jung im Handb. d. wiss. u. angew. Photogr., herausgegeben von A. Hay, Wien 1929, S. 67), sollte man meines Erachtens, wenigstens in photographicis, die Phänomene selbst richtig verfolgen und die Vereinbarkeit oder Unvereinbarkeit

Über die Beziehungen zwischen Solarisation und Herscheleffekt vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1927, Nr. 26; 1928, Nr. 18; ferner Zur Theorie der Solarisation, Phot. Ind. 1928, Nr. 23 u. 28; Zeitschr. wiss. Phot., Bd. 25 (1928) S. 224. In seinem soeben erschienenen Buche: „Wissenschaftliche Photographie“ (Leipzig 1931, S. 19) definiert E. von Angerer den Herscheleffekt wie folgt: „Das latente Bild kann getilgt, vernichtet werden, wenn wir seine dicht beieinander liegenden Ag- und Br-Atome durch die thermische Energie dunkelroten Lichtes durcheinanderschütteln. Das ist das Wesen des Herscheleffektes.“

---

mit einem vorläufig noch recht dehnbaren „Gesetze“ cura posterior sein lassen. Denn es ist doch die Aufgabe einer Theorie, sich den Tatsachen anzupassen und nicht umgekehrt!

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Neuntes Kapitel.

Desensibilisierung und Bromakzeptoren.

Der unverkennbare Zusammenhang zwischen Herscheleffekt und Solarisation einerseits, den bei der Desensibilisierung und der photochemischen Keimzerstörung auftretenden Reaktionen andererseits äußert sich auch im Verhalten gegen Halogenabsorbentien.

Ganz allgemein haben Bromakzeptoren auf die Entstehung eines latenten Bildes auf Bromsilber nur dann einen durch eine Verlängerung der entwickelbaren Skala erkennbaren Einfluß, wenn das Bromsilber eine gewisse Korngröße noch nicht überschreitet. Bei den gewöhnlichen hochempfindlichen Trockenplatten sind Bromakzeptoren ohne allen Einfluß auf das Zustandekommen des Bildes, was schon daraus hervorgeht, daß kein Fabrikant derartige Substanzen der Schicht einverleibt. Dagegen werden sehr hochdisperse (Lippmann-) Emulsionen durch Imprägnierung der Schicht mit chemischen Sensibilisatoren in ihrer Empfindlichkeit um das vielfache erhöht[1]). In bezug auf die direkte Schwärzung wird aber auch die gewöhn-

---

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr. II. Aufl., Dresden 1921, S. 101. Bei sog. kornlosen Bromsilberschichten fand ich infolge einer Imprägnierung mit 0,2 proz. Nitritlösung gegenüber der nur in Wasser nachgebadeten Kontrollplatte eine Zunahme der Schwellenempfindlichkeit um 30—40° E.-H., bei Tageslicht gemessen. Läßt man den „Wassereffekt“ (siehe Bd. II, 1, S. 48 u. 583) außer acht, so wird die Differenz noch größer. Ich hebe dies gegenüber einer Angabe von H. Tollert, Zeitschr. phys. Chem. Abt. A, Bd. 140, S. 357 (1929), hervor, der den Nitritzusatz als „nahezu ohne Einfluß“ auf die Schwellenempfindlichkeit bezeichnet. Da ich die betreffende Emulsion nach den Angaben von Tollert herstellte und auch ebenso sensibilisierte, möchte ich annehmen, daß die Tollertsche Emulsion doch schon, wenn auch unbeabsichtigt, nachgereift war. Denn der Einfluß der Bromakzeptoren auf die Schwellenempfindlichkeit nimmt mit zunehmender Reifung der kornlosen Schichten auffallend rasch ab, wenn auch die Steilheit der Gradation durch die chemischen Sensibilisatoren immer noch beträchtlich gesteigert wird. Auch Sulfit und Bisulfit erhöhen die Schwellenempfindlichkeit der kornlosen Schichten um etwa 40° E.-H. — Merkwürdig erscheint übrigens auch die Angabe von Tollert, daß die Schwärzungskurve der nitrithaltigen Schicht eher solarisierte, merkwürdig deswegen, weil bisher alle Beobachter darin übereinstimmten, daß die Solarisation durch Nitrit usw. aufgehoben wird (vgl. Bd. II, 1, S. 585ff.).

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

liche Platte sehr weitgehend von Bromakzeptoren unterstützt, und auch wenn man die physikalische Entwicklung anwendet, äußert sich die Erleichterung der Bromabspaltung durch Akzeptoren auch bereits für das latente Bild, das in diesem Falle ja auch eine verlängerte Belichtung, d. h. vermehrte Keimbildung voraussetzte[1]).

Es weisen diese Verhältnisse deutlich darauf hin, daß erst dann eine Beschleunigung der Bildentstehung durch Halogenabsorbentien eintritt, wenn infolge einer genügenden Bromkonzentration der Bromdruck eine gewisse Höhe erreicht hat. Dagegen bleiben offenbar die ersten Bromspuren so stark vom Bromsilber adsorbiert, daß Substanzen, die normalerweise mit freiem Brom reagieren, diese Spuren noch unbeeinflußt lassen.

Während also die Entstehung des normalen latenten Bildes auf den gewöhnlichen Negativschichten von Bromakzeptoren nicht beschleunigt wird, hat die Fortschaffung der bei solarisierender Belichtung entstehenden größeren Mengen an Brom durch die Akzeptoren die Wirkung, daß die Solarisation aufgehoben wird. Denn diese beruht darauf, daß infolge der Anhäufung des Broms an der Kornoberfläche der Prozeß $AgBr \rightarrow Ag + Br$ rückläufig wird[2]).

Ein Sonderfall der Solarisation ist nun der Herscheleffekt, dessen nahe Beziehungen zu den Grundphänomenen bei der Desensibilisierung in mehreren Arbeiten[3]) des Verfassers ausführlich erörtert wurden. Der Herscheleffekt ist nichts anderes als die Solarisation im roten Lichte[4]), die sich von der im weißen oder blauen Lichte erfolgenden Bildumkehrung nur dadurch auffallend unterscheidet, daß die Tendenz der roten Strahlen zur Umkehrung des normalen Prozesses relativ größer ist als im blauen Lichte, so zwar, daß die progressiven und regressiven Reaktionen, die in jedem Falle auftreten, bei roter Belichtung viel eher in einen Gleichgewichtszustand gelangen als bei blauer. Der Herscheleffekt tritt daher schon bei relativ geringer photochemischer Zersetzung des Bromsilbers auf und ist auch nicht mit einer direkt erkennbaren Schwärzung verbunden, wie dies bei der normalen Solarisation stets der Fall ist[5]).

1) Vgl. Bd. II, 1, S. 422.

2) Lüppo-Cramer, „Grundlagen d. photogr. Negativverfahren“ (Eders Handb. 3. Aufl., Bd. II, 1. Teil), Halle 1927, S. 422, 585f., 614f.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1926, Nr. 4, 9, 15, 27, 43, 44, 48, „Grundlagen“ usw., S. 709f., 715f.

4) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 53.

5) In einer wertvollen Arbeit: „Quantitative Untersuchungen einiger photographischer Effekte“ hat H. Tollert, Z. phys. Chem., Abt. A, Bd. 140 (1929), S. 366,

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Deshalb wird wohl auch der Herscheleffekt von Bromakzeptoren ebensowenig beeinflußt wie das normale latente Bild.

Werner Leszynski[1]) hat eine interessante Studie über den Herscheleffekt veröffentlicht, in der er meinen Befund, daß das Nitrit den Herscheleffekt nicht erheblich beeinflußt, bestätigt. Leszynski schließt aber hieraus, daß die alte Regressions- (Oxydations-)Theorie des Herscheleffektes nicht richtig sein könne, weil ja nach meinem Nitritversuch das Br-Atom als Oxydationsmittel für die Erklärung ausscheiden müsse.

Ich bin der Ansicht, daß hier eine Verkennung des adsorbierten Zustandes des Broms vorliegt und halte nach wie vor die Annahme für statthaft, daß die bei der ersten Belichtung abgespaltenen Bromspuren so fest vom Bromsilber adsorbiert gehalten werden, daß das Nitrit und sogar auch Sulfit und Bisulfit, die sich ähnlich verhalten, nicht imstande sind, das adsorbierte Brom zu reduzieren und damit die Wiederbromierung der Silberkeime unter dem oxydativen Einflusse der roten Strahlen zu verhindern.

Was nun die Wirkung der Bromakzeptoren bei der Desensibilisierung anlangt, so wäre die Möglichkeit der Hellichtentwicklung wohl ausgeschlossen, wenn nicht die Adsorptionsphänomene hier eigene Verhältnisse schaffen würden. Ich erörterte diese Frage zum ersten Male (1920) bei der Besprechung der desensibilisierenden

---

die Wirkung des roten Lichtes auf vorbelichtete Bromsilberplatten an den Mengen des photolytisch abgeschiedenen Silbers bestimmt. Tollert belichtete große Filmblätter im Formate 30/40 cm mit einer 2000 kerzigen Metallfadenlampe in 25 cm Entfernung 20 Minuten lang vor und bestrahlte dann unter einem Rotfilter mit einer 500-Watt-Lampe in möglichst großer Nähe 72 Stunden. Aus den nach diesen langen Bestrahlungszeiten ermittelten Silbermengen schließt dann Tollert, „daß der Herscheleffekt, d. i. die Wirkung der Rotbelichtung auf vorhandenes photolytisch gebildetes Silber, nicht in einer meßbaren Änderung der primär gebildeten Silbermenge besteht, obwohl die direkte Schwärzung durch die Rotbelichtung zunimmt. Der Herscheleffekt ist deshalb als eine Strukturänderung, und zwar wahrscheinlich als Dispersionsänderung des primär gebildeten Silbers aufzufassen“ .... Zwar kann man geneigt sein, den Tollertschen Effekt nicht mehr als einen Herscheleffekt im üblichen Sinne aufzufassen, d. h. als einen Ausbleicheffekt desjenigen latenten Bildes, das noch dem aufsteigenden Aste der Schwärzungskurve zugrunde liegt. Indessen ist der Effekt von Tollert am sichtbaren Photosilber (dieses Gebiet entspricht nach der Entwicklung der Solarisation und zweiten Umkehrung, wie von Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 45, gezeigt wurde) deshalb bemerkenswert, weil zwischen ihm und dem Herscheleffekt immerhin ein gewisser Zusammenhang bestehen muß.

1) W. Leszynski, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 24 (1926), S. 275.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Eigenschaften der Entwickleroxydationsprodukte, indem ich folgendes[1]) schrieb:

„Theoretisch ist die starke Wirkung der Entwickleroxydationsprodukte gegen die photographische Lichtempfindlichkeit, besonders bei gleichzeitiger Gegenwart eines enormen Überschusses der unoxydierten Muttersubstanzen, die doch ausgesprochene Reduktionsmittel und Halogenabsorbentien sind, von größtem Interesse. Wenn man aber bedenkt, daß die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen ausgesprochene Kolloide sind, die vom Bromsilber adsorbiert werden und die sich daher vorwiegend an der Kornoberfläche anreichern, so gewinnt man doch schon einen Anhaltspunkt zur Beurteilung der eigenartigen Reaktion der Desensibilisierung bei Gegenwart eines Überschusses an Halogenabsorptionsmitteln, die ihrerseits erst bei fortgeschrittener Belichtung und damit steigendem Bromdruck ihre Wirkung im entgegengesetzten Sinne ausüben können."

Bei meiner kurz darauffolgenden Entdeckung der Desensibilisierung durch Farbstoffe trat das Moment der Adsorption immer mehr als ausschlaggebend hervor[2]), und man braucht ja auch nur auf

1) Phot. Ind. 1920, Nr. 42; Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Aufl., Leipzig 1922, S. 31.

2) Auch die von H. Meyer und R. Walter, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 26 (1928), S. 165, „entdeckte desensibilisierende Wirkung des Quecksilberzyanids, bei der auch das latente Bild nicht angegriffen wird, erklären diese Autoren dadurch, daß das Quecksilberzyanid in der Adsorptionsbindung reduktionsbeständiger ist als in freiem Zustande. Die genannten Forscher heben hervor, daß ihr quecksilberhaltiger Entwickler nachweislich eine oxydative Wirkung auf kolloides Silber ausübt, die sie wohl mit Recht als die Ursache der Desensibilisierung ansehen. Schon Carey Lea (Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908, S. 69) kannte übrigens die Verringerung der (direkten) Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers durch adsorbierte Spuren der Chloride von Quecksilber und Eisen. In dieselbe Rubrik anorganischer Desensibilisatoren gehört auch die Desensibilisierung mit dem Eisenoxalatentwickler, der immer Spuren von Oxyd enthält (Bd. II, 1, S. 709 dieses Handb.) und den von Binder (D. R. P. 430 986 und 433 259) verwendeten Komplexverbindungen von Ferrisalzen mit mehrwertigen Phenolen. Über die praktische Bedeutung des Binderschen „Tageslichtentwicklers" vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1927, Nr. 3.

Daß auch bei der desensibilisierenden Wirkung der organischen Entwicklersubstanzen deren Oxydationsprodukte ausschlaggebend sind, wurde eingehend von mir bewiesen, ehe noch die Farbendesensibilisatoren entdeckt worden waren (Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Aufl., Leipzig 1922, S. 13). In Eders Jahrbuch Bd. 30, III. Teil, S. 980, wird die mißverständliche Bemerkung gemacht, daß bereits F. Mercier die desensibilisierende Wirkung der Entwickleroxydationsprodukte erkannt hätte. Das ist aber nicht der Fall, denn Mercier nahm nur eine Entwicklungsverzögerung hierbei an. Ausführliche Quellenzitate hierüber in „Negativentwicklung" usw., S. 16.

die Waschechtheit gefärbter Substrate, ob nun Faser oder Bromsilber, und deren Indifferenz gegen mancherlei chemische Eingriffe, hinzuweisen, um der Ansicht entgegenzutreten, daß derartige Adsorptionsverbindungen immer den normalen chemischen Umsetzungsgleichungen gehorchen müßten. Man denke auch nur an die Photohaloide!

Ebenso nun, wie die Entwicklerlösungen die Desensibilisierung mit Farbstoffen nicht verhindern, sind auch die einfacheren Bromakzeptoren ohne erheblichen Einfluß auf die Desensibilisierung unter den normalen Verhältnissen. d. h. bei den gewöhnlichen Negativschichten, für die ja praktisch die Desensibilisierung allein in Frage kommt. Dagegen werden bereits Schichten mittlerer Korngröße, wie die Diapositivplatten, viel weniger weitgehend desensibilisiert, wenn Nitrit oder Sulfit als Bromakzeptoren zugegen sind[1]) und bei dem höchstdispersen Bromsilber der Lippmannplatte wird die Desensibilisierung z. B. durch Pinakryptolgrün vollständig aufgehoben, wenn gleichzeitig Nitrit vorhanden ist[2]). Man erkennt, daß die eingangs beschriebene Abhängigkeit der chemischen Sensibilisierung von der Korngröße sich hier wiederholt: die Desensibilisierung wird durch Bromakzeptoren nur unter den gleichen Verhältnissen ungünstig beeinflußt, unter denen Bromabsorptionsmittel für sich allein einen fördernden Einfluß auf die photochemische Zersetzung des Bromsilbers ausüben.

Besonders interessant verhält sich gegenüber mittelkörnigen Schichten das Phenosafranin. Während dieser Farbstoff sich in der Praxis der Hellichtentwicklung im allgemeinen nicht sehr wesentlich von dem Pinakryptolgrün unterscheidet, bewirkt der Zusatz von Bisulfit, noch mehr von neutralem Sulfit zum Safranin nicht nur, daß die Desensibilisierung sehr stark beeinträchtigt wird, sondern es tritt gleichzeitig auch eine ganz erhebliche Farbenempfindlichkeit auf, die unter gleichen Verhältnissen z. B. beim Pinagrün nicht beobachtet wurde.

Diapositivplatten, die zuerst in Phenosafranin 1 : 10 000 und dann noch in den 2 proz. Lösungen von Kaliummetabisulfit bzw. wasserfreiem Sulfit imprägniert wurden, zeigten folgende relativen Schwellenwerte in Eder-Hecht-Graden: Ungefärbte Kontrollplatte 98, Phenosafranin allein 50, Phenosafranin + Sulfit 74, Phenosafranin +

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1926, S. 1222.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1924, S. 28.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bisulfit 60, letztere aber in sehr viel stärkerer Deckung als bei Phenosafranin allein.

Bei diesen Versuchen fiel es nun auf, daß die Gegenwart besonders von neutralem Sulfit eine relativ sehr hohe Farbenempfindlichkeit geweckt hatte. Während der Gelbstreifen der Eder-Hecht-Skala auf der mit Phenosafranin allein gefärbten Platte überhaupt noch keinen Eindruck zeigte, ließ er auf der gleichzeitig mit Sulfit imprägnierten Platte annähernd 60° erkennen, der Gelbstreifen war hier auch noch ein wenig länger als der Blaustreifen und selbst das Rot kam auffallend weit (bis 30°) zum Vorschein. Auch diese Wirkung tritt indessen nur auf feinkörnigen Schichten ein und ein Vergleich zwischen Negativ- und Diapositivplatten nach gleichartiger Imprägnierung mit Safranin + Sulfit hatte daher folgendes interessante Ergebnis. Unter Blaufilter belichtet, zeigte die Negativschicht 48° mehr als die Diapositivplatte, unter dem Gelbfilter betrug die Differenz dagegen nur 20°. Es nähern sich hier die Verhältnisse beim Bromsilber denjenigen, die ich vor Jahren[1]) bei besonders präparierten Jodsilberschichten beobachtete. Hier hatte sich gezeigt, „daß geeignete chemische Sensibilisatoren unter Umständen fähig sind, die sonst desensibilisierende Wirkung des Safranins auf das Jodsilber in das Gegenteil zu verkehren."

Als besonders bedeutungsvoll für den Zusammenhang zwischen den gewöhnlichen Umkehrungserscheinungen mit den Phänomenen der Keimzerstörung ist hervorzuheben, daß die Keimzerstörung auf vorbelichteten feinkörnigen Schichten mittels Pinakryptolgelb zwar im blauen Lichte durch Nitrit verhindert und ins Gegenteil verkehrt wird, daß dagegen im roten Lichte das Nitrit wirkungslos ist. Es liegt hier eine unverkennbare Analogie einerseits zur gewöhnlichen Solarisation, andererseits zum Herscheleffekt vor und die Deutung dürfte in derselben Richtung zu suchen sein. Im Rot ist ausschließlich eine regressive Tendenz vorhanden, die ebensowenig wie der Herscheleffekt von dem Bromakzeptor beeinträchtigt wird. Im blauen Lichte liegen dagegen die Verhältnisse für die Ausbleichung viel ungünstiger, sie erfolgt ja auch bei Abwesenheit von Nitrit z. B. durch Phenosafranin überhaupt nicht oder doch nur andeutungsweise, und man bedarf des Zusatzes von Bromsalz, um auf diese Weise brauchbare Duplikatnegative im weißen oder blauen Lichte zu erzielen. Das außerordentlich stark oxydativ wirkende Pinakryptolgelb ist, soweit bisher

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1921, Nr. 21.

bekannt, der einzige Desensibilisator, der auch im blauen Lichte das latente Bild auch ohne absichtlichen Bromsalzzusatz ausbleicht, aber auch seine Wirkung wird gestört, wenn durch Bromakzeptoren die Tendenz des Bromsilbers zur Keimneubildung im blauen Lichte unterstützt wird, die im Rot nicht mitwirkt.

Als Ergänzung zu früher reproduzierten Kurven der Keimzerstörung gibt Abb. 64 die Ausbleichungskurven auf verschieden weit diffus vorbelichteten und alsdann mit Pinakryptolgelb 1 : 1000 imprägnierten Diapositivplatten unter dem Goldbergkeil wieder. In jedem Falle fand eine Nachbelichtung von 5 Minuten mit einer 120 kerzigen Osramlampe in 75 cm Entfernung ohne Filter statt.

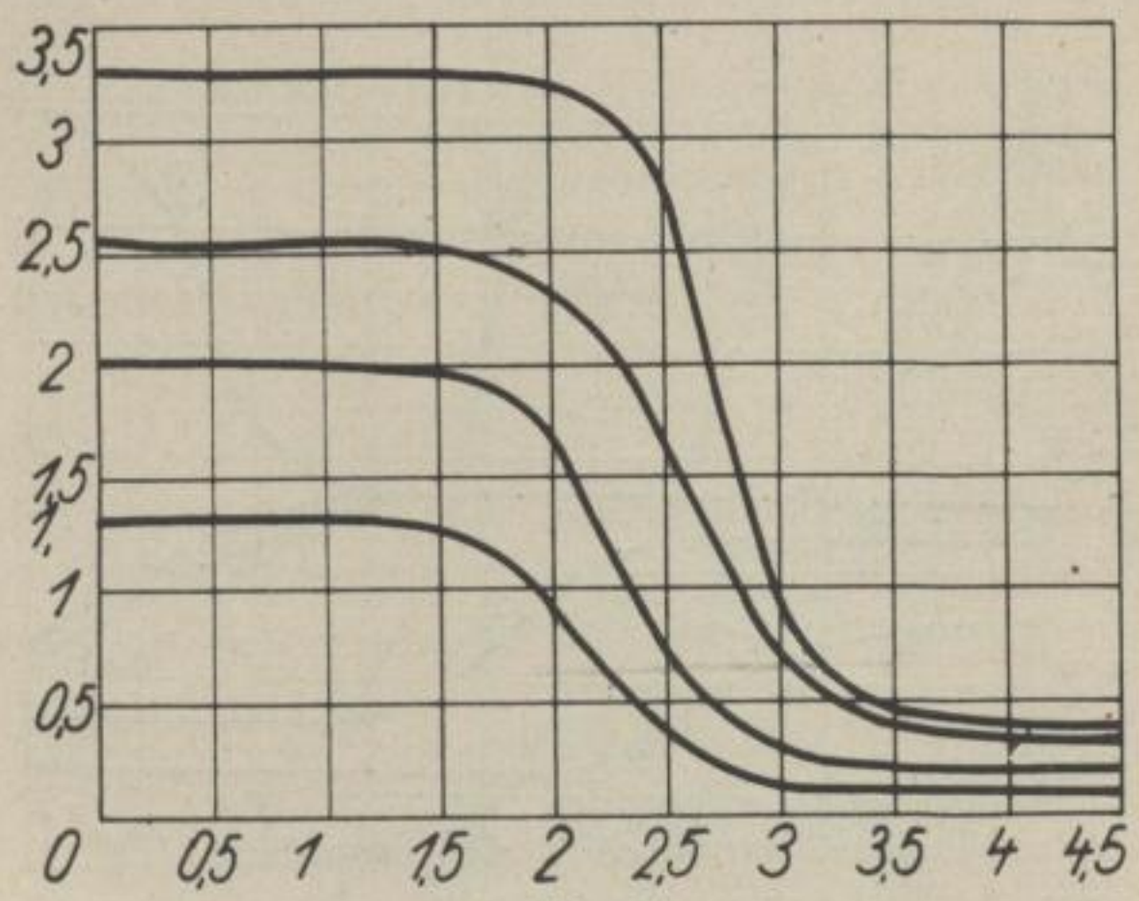


Abb. 64.

Man sieht, daß mit steigender Vorbelichtung auch eine weniger durchgreifende Ausbleichung erfolgt, d. h. ein zunehmender Bildrest bestehen bleibt.

Abb. 65 zeigt in Kurve 1 nochmals die Ausbleichungskurve nach einer mäßigen Vorbelichtung unter denselben Bedingungen wie vorher, in Kurve 2 die entsprechende Wirkung, wenn nach dem Pinakryptolgelbbade noch ein Bad von 2 % KBr eingeschaltet wurde. Sowohl die rein chemische wie die photochemische Keimzerstörung wird also durch das KBr beträchtlich gefördert. Kurve 3 zeigt dagegen die oben besprochene durch Nitrit erfolgende Umwandlung des Ausbleicheffektes in eine normale Schwärzungskurve im ungefilterten Lichte, 4 und 5 sind die Ausbleichkurven unter hellem Rotfilter, 5 ohne, 4 mit Nitrit; sie fallen fast zusammen. Kurve 6 wurde

unter Gelbfilter[1]) mit Pinakryptolgelb allein erhalten, die dazugehörige Nitritkurve liegt zufällig mit Kurve 5 zusammen. Das Nitrit übt hier schon eine erhebliche Wirkung aus, die indessen im Vergleich zur Wirkung im ungefilterten Lichte (3) belanglos erscheint.

Im Anschluß an die oben registrierten Versuche mit Phenosafranin wurden noch einige Ergebnisse an sehr hochdispersen Emulsionen erzielt, die besonders überzeugend jenen Desensibilisator unter gewissen Bedingungen auch als starken optischen Sensibilisator erscheinen lassen, womit sich ein Gegenstück zur desensibilisierenden Wirkung typischer Sensibilisatoren in Gegenwart von KBr ergibt. Es handelt sich hier um Bromsilberplatten nach Art der Lippmann-

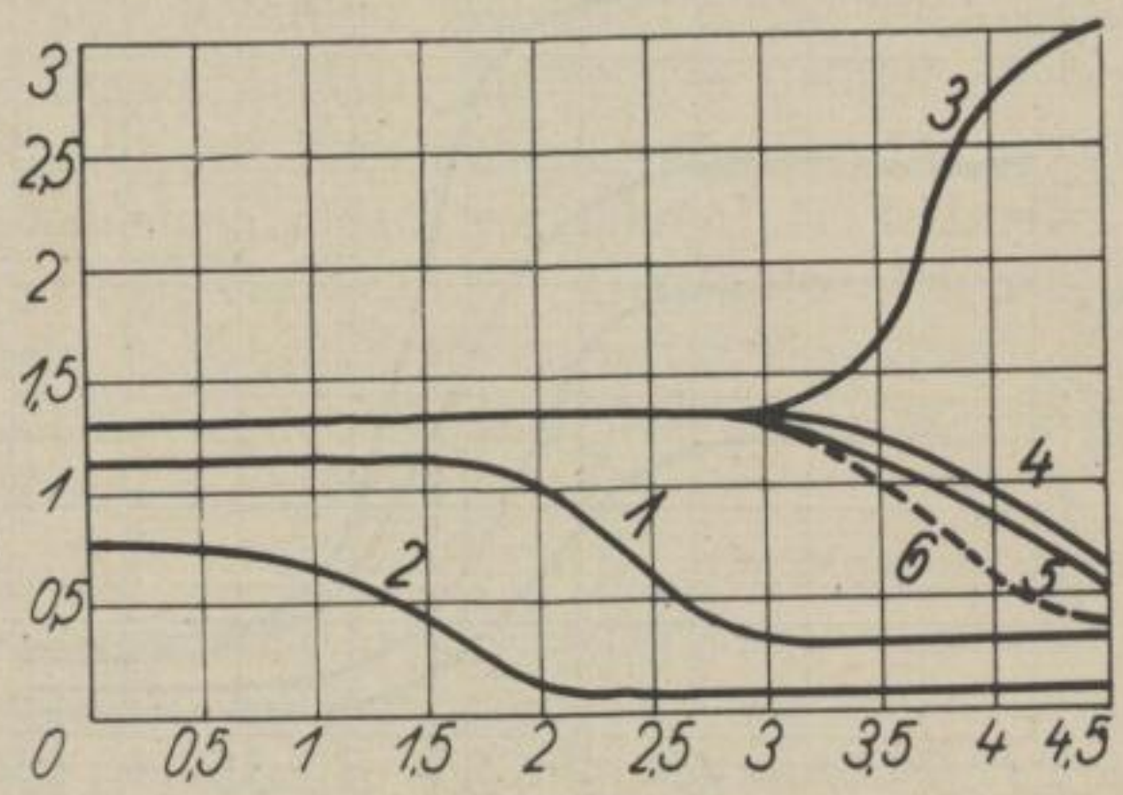


Abb. 65.

schichten, jedoch in einer viel höheren Konzentration an Bromsilber pro Flächeneinheit, damit bei der gewöhnlichen Entwicklung auch die normalerweise erwünschte Deckung erreicht werden kann. Die Vorschrift für eine solche „konzentrierte kornlose Emulsion" habe ich in meinen „Grundlagen der photographischen Negativverfahren"[2]) mitgeteilt, doch wurde für die vorliegenden Versuche von dem Zusatz des Jodides abgesehen.

Derartige Platten geben nun, wenn sie gleichzeitig mit einem Bromabsorbens imprägniert sind, nach der Anfärbung mit z. B.

---

1) Gelbfilter Nr. 6 nach E. König, Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten, 2. Aufl., Berlin 1921, S. 53

2) Lüppo-Cramer, Die Grundlagen der photogr. Negativverfahren (Bd. II, 1, dieses Handb.), S. 7.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Phenosafranin eine relativ sehr hohe optische Sensibilisierung[1]), wie aus den Kurven in Abb. 66 ersichtlich ist. Die Platten wurden teils in den 2 proz. Lösungen von Nitrit und Sulfit allein, teils zuerst in Phenosafraninlösung 1 : 5000 und dann in den Lösungen der Bromakzeptoren gebadet und getrocknet. Sie wurden dann unter dem Gelbfilter wie oben 10 Minuten lang belichtet. 1 und 2 sind die mit Nitrit bzw. Sulfit, 3 mit Phenosafranin + Nitrit, 4 mit Farbstoff + Sulfit imprägnierten Platten.

Wie man sieht, geben auch nach dieser sehr weitgehenden Belichtung die nur mit Nitrit und Sulfit imprägnierten Schichten nur den ersten schwachen Beginn einer Schwärzung, während das gleichzeitig vorhandene Safranin eine enorm starke Sensibilisierung für die

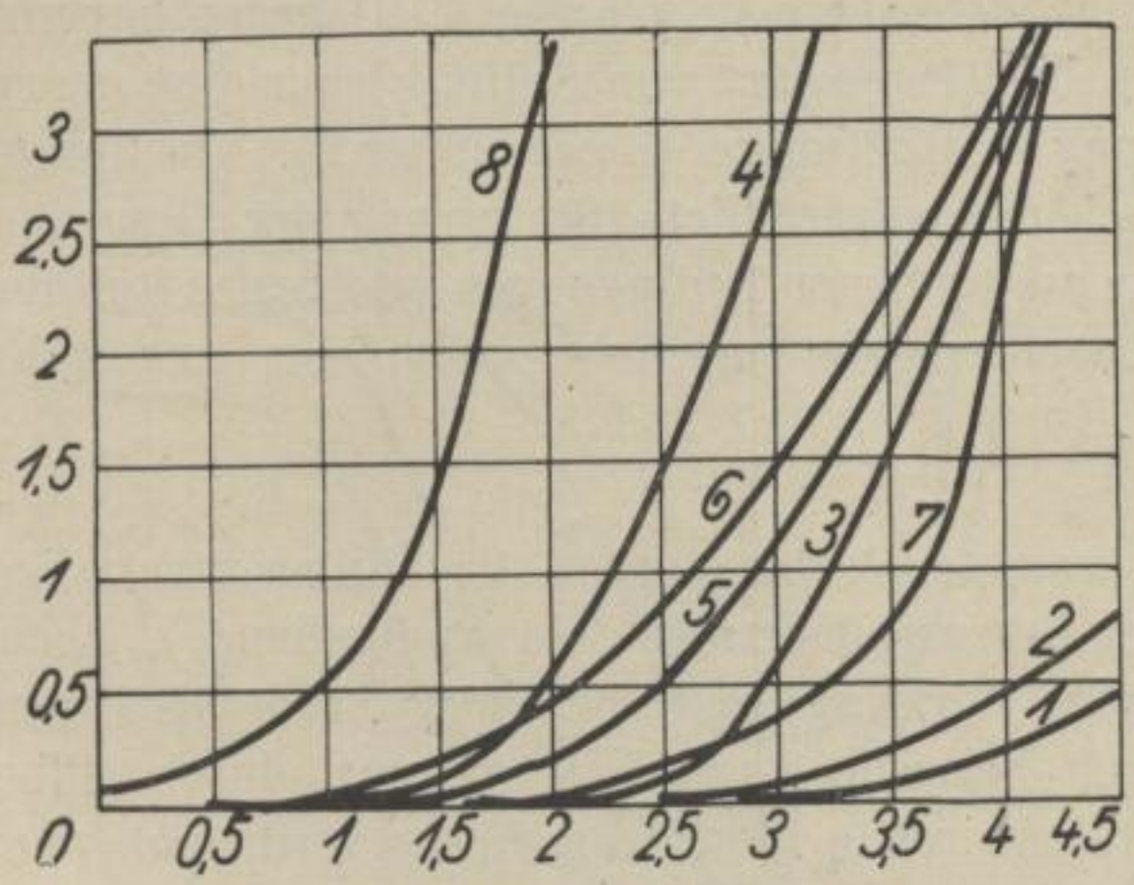


Abb. 66.

von dem Gelbfilter durchgelassenen Strahlen bewirkt hat. Es muß aber ausdrücklich hervorgehoben werden, daß es sich nur um eine optische Sensibilisierung handelt, denn ohne Filter bewirkt der Farbstoffzusatz auch unter den angegebenen Bedingungen eine starke Verringerung der Empfindlichkeit.

Dasselbe Densogramm zeigt in den Kurven 5—8 die entsprechende Wirkung auf dieselbe Emulsion, nachdem diese einer auf das Auswaschen folgenden dreistündigen Nachreifung bei 65° unterworfen worden war. Mit dieser Reifung ist auch eine an der zunehmenden

---

1) Gegenüber eigentlichen Sensibilisatoren, wie Erythrosin und Rhodamin B ist die durch Phenosafranin erzielte Farbenempfindlichkeit unter gleichen Verhältnissen allerdings recht geringfügig.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Trübung erkennbare Kornvergrößerung verbunden, wenn das Korn auch immer noch sehr viel feiner bleibt als das der oben verwendeten Diapositivplatten. Es muß hier aber auch an die Tatsache erinnert werden, daß mit der Entstehung von Reifungskeimen auch eine starke relative Farbenempfindlichkeit eintritt.

5 ist die mit Nitrit, 6 mit Sulfit allein, 7 mit Farbstoff und Nitrit, 8 mit Farbstoff und Sulfit imprägnierte gereifte Platte nach gleicher Behandlung wie vorher.

In dieser Kurvenserie unterscheidet sich die Wirkung von Phenosafranin + Nitrit (7) gegenüber Nitrit allein (5) von der auf der ungereiften Schicht auffällig dadurch, daß hier keine Sensibilisierung durch den Farbstoff mehr eingetreten ist, denn der Ansteig der Kurve 7 erfolgt viel später als der von 5. Dagegen hat unter gleichen Verhältnissen bei Gegenwart von Sulfit wieder eine enorme optische Sensibilisierung stattgefunden (8 gegenüber 6). Im übrigen zeigt der Vergleich auch die beträchtliche Steigerung der Gesamtempfindlichkeit unter den angegebenen Bedingungen infolge des Reifungsprozesses. Besonders beachtenswert erscheint auch der ungewöhnlich steile Anstieg der Kurven 3, 4, 7 und 8.

Der wirksamste Bromakzeptor, das Silbernitrat, beeinträchtigt ebenfalls die Desensibilisierung sehr weitgehend[1]), doch liegt hier keine eindeutige Wirkung der Silberionen gerade als Bromakzeptoren vor, weil auch basische Sensibilisatoren durch Silberionen aus dem Adsorptionsbereiche des Bromsilbers verdrängt werden[2]).

Abb. 67 zeigt als Ergänzung zu der auf S. 331 illustrierten durch Pinakryptolgelb erfolgten Ausbleichreaktion noch die Wirkung einer Nitritimprägnierung auf den Keimzerstörungsprozeß durch Phenosafranin bei gleichzeitiger Gegenwart von Bromionen. Die vorbelichteten feinkörnigen Platten wurden in Phenosafraninlösung 1 : 20 000 gebadet, die außerdem noch folgende Zusätze enthielt:

Kurve 1: 1 % KBr,
„ 2: 1 % KBr + 1 % $NaNO_2$,
„ 3: 0,01 % KBr,
„ 4: 0,01 % KBr + 1 % $NaNO_2$.

1) A. Steigmann, Phot. Ind. 1923, Nr. 35/36.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1924, S. 28.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die getrockneten Platten werden dann alle gleichmäßig unter dem Graukeil ohne Filter belichtet. Man erkennt, daß das Nitrit um so weitgehender gegen die Ausbleichung gewirkt hat, je geringer die Konzentration der Bromionen in der Schicht war und daß es die „zweite Umkehrung" beträchtlich unterstützt, Verhältnisse, die sich auch bei der Solarisation wiederfinden[1]). H. Arens[2]) fand auch, daß die Aufhebung der Solarisation infolge Anwesenheit von $NaNO_2$ durch Bromionen verhindert wird. Auch der Wirkung anderer Bromakzeptoren (Bisulfit, Ferrozyankalium, Azeton-Semikarbazon) wird durch Bromionen wieder entgegengearbeitet. (Unveröffentlichte Versuche von Lüppo-Cramer.)

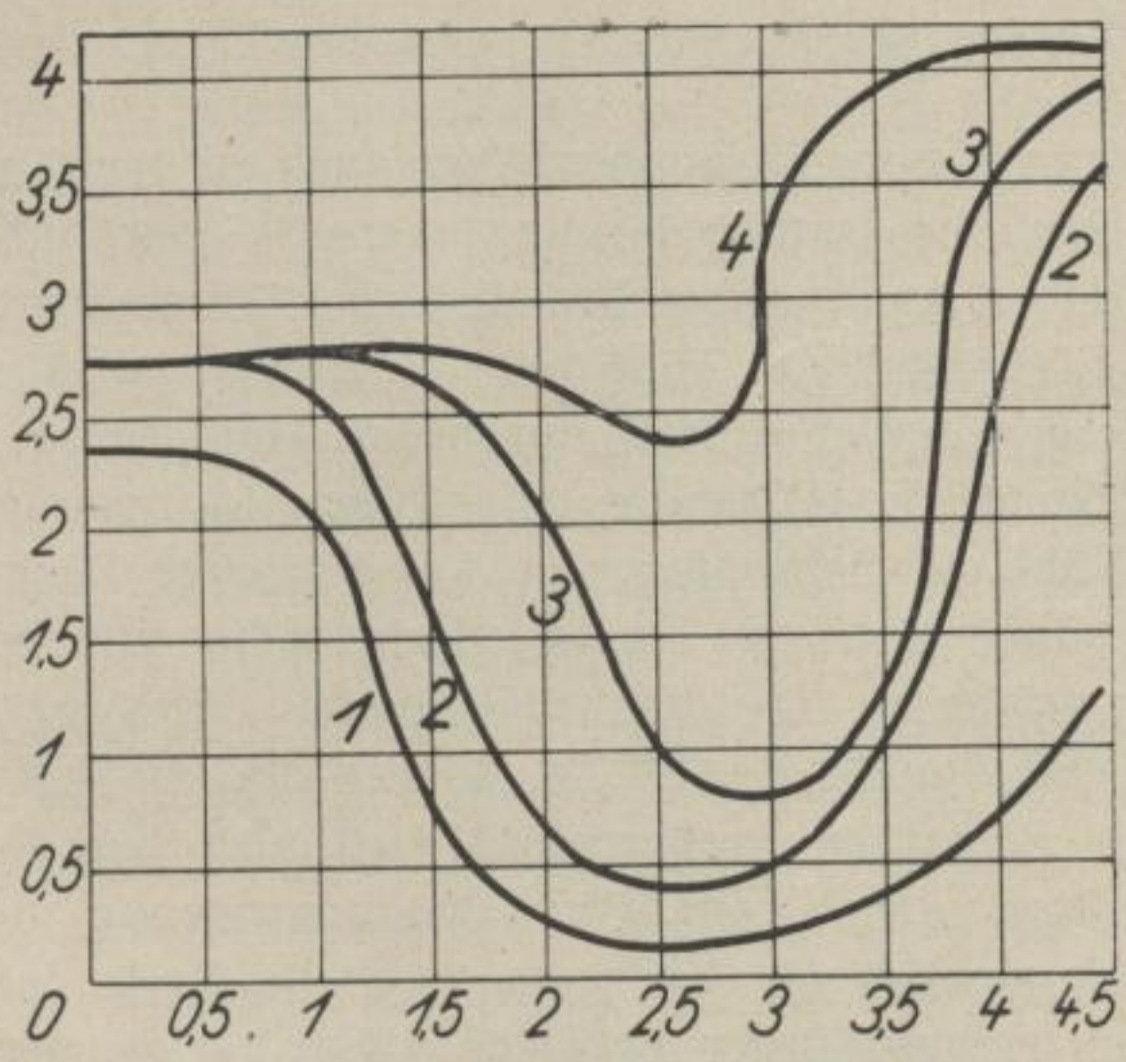


Abb. 67.

Das Thema „Desensibilisatoren und Bromakzeptoren" würde unvollständig sein ohne den Hinweis, daß man mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen kann, daß auch zahlreiche optische Sensibilisatoren als chemische Sensibilisatoren im Sinne H. W. Vogels, d. h. als Bromakzeptoren wirken können[3]). Sie verhalten sich dabei insofern ganz wie die einfacheren chemischen Sensibili-

---

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 47.
2) H. Arens, Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. 28 (1930), S. 91.
3) Lüppo-Cramer, Die Photographie, Stäfa-Zürich 1921, Nr. 6, 8 u. 9; Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr. II. Aufl., Dresden 1921, S. 101.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

satoren (Nitrit, Bisulfit usw.), als sie ihre beträchtliche empfindlichkeitssteigernde Wirkung gegenüber weißem Lichte nur auf Bromsilber sehr hoher Dispersität (Lippmannplatten usw.) ausüben. Das Pinaflavol und seine Verwandten zeichnen sich hierbei ganz besonders aus; sie befördern auch die direkte Schwärzung des Bromsilbers im Lichte und wirken der Solarisation sowie auch der Ausbleichung synthetischer Photobromidschichten im Lichte entgegen (Bd. II, 1, S. 576). Diese Wirkung des Pinaflavols (wegen des Jodidgehaltes des handelsüblichen Farbstoffes wurde das Nitrat verwendet) erscheint besonders interessant im Hinblick auf die nahe Verwandtschaft dieses Sensibilisators mit den Desensibilisatoren der Pinakryptolklasse (vgl. Schuloff und Sachs in diesem Bande, S. 177).

Es mögen in diesem Zusammenhange auch die recht auffallenden Verhältnisse bei der Imprägnierung einerseits gewöhnlicher, d. h. hochempfindlicher, andererseits hochdisperser Bromsilberplatten mit verdünnten Lösungen von Amidol (1 : 10 000) erwähnt werden. Während eine gewöhnliche Platte durch das Amidol eine Desensibilisierung um fast 50° E.-H. erfuhr, lieferte eine Lippmannplatte zwar auch in der Nähe der Schwelle eine etwas geringere Deckung infolge des Amidols, doch hatte sie in der Hauptsache eine beträchtliche Kräftigung erfahren. Die desensibilisierende Wirkung des partiell oxydierten Diamidophenols (Bd. II, 1, S. 679), die bei den hochempfindlichen Schichten vorherrscht, wird also bei den hochdispersen Schichten durch die Bromakzeptorwirkung des übrigen Amidols überkompensiert. Über die mögliche Rolle der Reifungskeime bei der Desensibilisierung siehe Lüppo-Cramer, „Entkeimung und Desensibilisierung", Phot. Korr. 1927, S. 362.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zehntes Kapitel.

Zur Schleierbildung durch desensibilisierende Farbstoffe.

Schon in Bd. II, 1, S. 344ff. wurde die Schleierbildung beschrieben, die einige desensibilisierende Farbstoffe auslösen und die diese daher praktisch unverwendbar macht. Auch Schuloff und Sachs haben in ihrem vorhergehenden Abschnitt mehrfach auf diese Nebenwirkung einiger Desensibilisatoren aufmerksam gemacht. In einer neueren Arbeit[1]) wurde dieser Gegenstand noch weiter erörtert. Die Schleierbildung kommt grundsätzlich auch bei Sensibilisatoren vor, scheint aber allgemeiner bei desensibilisierenden Körpern zu sein, z. B. besonders stark bei Methylenblau, Janusgrün, Bindschedlersgrün, Capriblau, Nilblau und zahlreichen anderen basischen Farbstoffen. Methylenblau, dessen verschleiernde Wirkung zuerst vom Verfasser untersucht wurde, wirkt noch in einer Verdünnung 1 : 1 000 000 sehr stark verschleiernd. Es spielt aber auch die Art des Entwicklers eine wichtige Rolle hierbei und Hydrochinon zeigt den Effekt am stärksten. Mit der Verschleierung durch Methylenblau haben sich besonders auch J. Eggert und J. Reitstötter[2]) beschäftigt. Auf alle diese Arbeiten darf hier kurz hingewiesen werden.

Eine befriedigende Erklärung der Verschleierung durch Farbstoffe steht bis heute noch aus. Rein chemische Wirkungen auf das Bromsilber kommen aber wohl nicht in Frage. H. Stammreich[3]) nimmt in seiner im übrigen sehr interessanten Arbeit über die Desensibilisierung anscheinend als selbstverständlich an, daß es sich bei einer Schleierbildung stets um eine reduzierende Wirkung handeln müsse und führt dieses Argument sogar gegen die Oxydationstheorie der Desensibilisierung an. Demgegenüber verweise ich auf die schleierbildende Wirkung zahlreicher unzweifelhaft oxydierender Agenzien

---

1) Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 24 (1927), S. 408.
2) Eggert und Reitstötter, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 24 (1927), S. 354.
3) Handb. der Phot. von H. W. Vogel, Neuausgabe von E. Lehmann, 1. Bd., 1. Teil, Berlin 1929, S. 283.

(H_2O_2, Salpetersäure, Persulfat), die mich schon im Jahre 1903 zu der Folgerung drängte[1]), daß ein Schleier im allgemeinen eher durch oxydierende als durch reduzierende Agenzien hervorgerufen werde.

Mit allem Vorbehalt möchte ich auf eine Erklärungsmöglichkeit jenes eigenartigen Phänomens hinweisen, die ich schon 1916[2]) aussprach, ohne auch heute behaupten zu wollen, daß diese Erklärung auch „richtig" ist. Ich schrieb damals:

„Es ist bekannt, daß das bindemittelfreie, aus wässerigen Lösungen ausgefällte Bromsilber durch die üblichen Entwickler auch im unbelichteten Zustande rasch reduziert wird und daß die Differenz zwischen belichtetem und unbelichtetem Bromsilber, die die praktische Photographie erst möglich macht, hauptsächlich erst dadurch zustandekommt, daß das Schutzkolloid Gelatine die Auskristallisation des Silbers aus der übersättigten Lösung im Entwickler beträchtlich verlangsamt. Erst unter diesen veränderten Umständen erlangen die durch die Belichtung entstandenen Keime ihre Auslösungsfähigkeit: die Reduktion wird an diesen Stellen beschleunigt, ehe sie an den unbelichteten Teilen der Schicht einsetzen kann. Ganz ähnlich, wenn auch viel schwächer als die Belichtungskeime, wirken auch die Reduktionskeime, die schon bei der Reifung entstanden sind und auf deren Gegenwart ein erheblicher Teil der Empfindlichkeitssteigerung der Emulsion bei der Reifung zurückgeführt werden muß. Auf stark gereiften Schichten ist also auch ohne vorherige Belichtung für die Auslösung einer Silberreduktion Gelegenheit geboten, während auf wenig gereiften Schichten derartige Keime praktisch fehlen. Für die optische Sensibilisierung ist nun die erste Voraussetzung, daß der Farbstoff das Bromsilberkorn anfärbt. Es könnten daher auch, an der Grenzfläche zwischen Bromsilber und Gelatine andere Verhältnisse eintreten, wenn das Bromsilberkorn angefärbt wird und man könnte sich vielleicht vorstellen, das dadurch die Schutzkolloidwirkung der Gelatine zurückgedrängt und die Auskristallisation des Silbers wieder mehr oder weniger beschleunigt würde."

Wie die Farbstoffe werden nun aber auch die Entwicklersubstanzen bzw. deren kolloide Oxydationsprodukte vom Bromsilber adsorbiert. S. E. Sheppard[3]) ist der Ansicht, daß eine sehr wichtige Phase der Entwicklung in der Bildung eines Adsorptionskomplexes zwischen Bromsilber und dem Reduktionsmittel besteht, wobei dieser unbeständige Zwischenkomplex eine innere Umlagerung und Zersetzung zu metallischem Silber (das vom unzersetzten Bromsilber adsorbiert wird), oxydiertem Reduktionsmittel und Bromionen erfährt[4]).

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 224.

2) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. Bd. 18 (1916), S. 164.

3) S. E. Sheppard, Phot. Korr. 1922, S. 76.

4) In einer eingehenden experimentellen Untersuchung: „Adsorption als Primärvorgang der photographischen Entwicklung" schließen sich dieser Auffassung Sheppards neuerdings auch P. Wulff und K. Seidl an (Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 28 [1930] S. 239. Vgl. hierzu auch Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 30 (1931) S. 65.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Es ist denkbar, daß bei gleichzeitiger Gegenwart von Farbstoffen und Entwicklersubstanzen an der Grenzfläche des Bromsilbers verschieden leichte Umlagerungen derartiger Adsorptionskomplexe im Sinne Sheppards möglich sind und dabei aber sowohl Austauschadsorptionen zwischen Farbstoff und Entwicklersubstanz als auch eine mehr oder weniger weitgehende Adsorptionsverdrängung der normalerweise schützenden Gelatine eintreten können. So würde man sich von den höchst verwickelten Vorgängen in der Schleierbildung durch Farbstoffe, deren Abhängigkeit von der Entwicklersubstanz und noch anderen hierbei auftretenden Phänomenen[1]) wenigstens insofern eine einigermaßen beruhigende Vorstellung machen können, als man auch die Individualität der einzelnen Fälle ahnend begreift. Zum Schematisieren ist aber auch dieses Material natürlich noch in keiner Weise ausreichnd.

Über Keimvergiftung durch Farbstoffe s. Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 25 (1928), S. 133; Bd. 26 (1928), S. 45; Bd. 28 (1930), S. 83 und dort zitierte weitere Literatur.

Über Entwicklungsbeeinflussung durch Farbstoffe s. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1927, S. 242; 1930, S. 253.

Über Farbstoffwirkungen bei Schleierreaktionen s. Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 25 (1928), S. 121.

Über Bildzerstörung durch Desensibilisatoren vgl. auch Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 25 (1928), S. 282.

Über Keimisolierung und Schleierbildung s. Lüppo-Cramer, Kinotechnik 1928, S. 612.

Mate Mudrovcic, Phot. Ind. 1928, S. 782, findet, daß die Farbstoffe mit freien Aminogruppen als Desensibilisatoren angewendet meist die Platte nicht verschleiern, während solche, in denen die Wasserstoffe der NH_2-Gruppen durch CH_3 oder C_2H_5 substituiert sind, sowie das Flavindulin, das keine auxochrome Gruppe besitzt, die Platte verschleiern.

Interessant ist auch der Befund von H. Meyer und R. Walter, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 26 (1928), S. 167, daß ein quecksilberzyanidhaltiger Pyrogallolentwickler die Bromsilberplatte ohne jede Belichtung verschleiert.

Für die Praxis der Hellichtentwicklung ist es wichtig zu registrieren, daß das Pinakryptolgrün auf manchen Plattensorten ohne Lichtzutritt störende Schleier erzeugt. Dies wurde bereits von Dundon und Crabtree, sowie A. Hübl in ihren oben bereits zitierten Arbeiten erwähnt und neuerdings auch von mir bestätigt gefunden. In dieser Beziehung arbeiten Phenosafranin und Pina-

1) Vgl. auch Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 28 (1930), S. 83.

kryptolgelb im allgemeinen wohl zuverlässiger. Besonders Hydrochinon und Pyrogallol vertragen sich nicht mit Pinagrün.

Alles in allem genommen bieten also auch die Phänomene der Desensibilisierung und die mit diesen zusammenhängenden Fragen wieder eine Unzahl von Problemen und Anregungen für neue Forschung. Für die Forscher bestimmter „exakter" Richtung sind diese Phänomene allerdings wohl zu kompliziert. So wurde bereits in Bd. II, 1 dieses Handbuches, S. 226, eine Äußerung von Prof. J. Plotnikow kommentiert, der gemeint hatte, daß die photographische Platte zwar ein Kunstwerk sei, das als Hilfsmittel bei wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt werden, das aber selbst nicht das Objekt wissenschaftlicher Forschung sein könne.

Ähnlich pessimistisch und unter zustimmender Zitierung der Ansicht von Prof. Plotnikow hat sich auch Prof. E. J. Hartung[1]) auf einem Kongreß der australischen Gesellschaft für den Fortschritt der Wissenschaften geäußert. Hartung meint, daß trotz der vielen Veröffentlichungen in allen Ländern doch sehr wenig allgemeine theoretische Resultate bei der photographischen Forschung herausgekommen seien und er schließt sein eingehendes und immerhin von einiger Sachkenntnis zeugendes Referat mit den Worten:

„Jedenfalls fühlt man, daß, wenn man die bisher in nutzlosen Untersuchungen[2]) dieses außerordentlich verwickelten „Kunstwerkes" vergeudete Zeit[2]) auf das Studium einfacherer Systeme verwendet hätte, wir in unserer Kenntnis der Fundamentalprobleme weiter fortgeschritten sein würden, als es heute der Fall ist."

Die Auffassung, daß, kraß ausgedrückt, eine photographische Forschung bisher gar nicht existiert, geht zum Teil von einem ganz einseitigen Vorurteil aus, das die sog. klassische Chemie lange Zeit genährt hat. Danach sollen nur chemisch reine Stoffe einer Untersuchung zugänglich oder würdig sein. Der leider so früh verstorbene Kolloidchemiker E. Jordis[3]) äußerte sich hierüber einmal wie folgt:

„Betrachten wir die Art und Weise der Forschung bisher, so finden wir als Regel, daß man von kristallisierten Stoffen ausgeht, sie meist in flüssigem Zustande aufeinander wirken läßt und

---

1) E. J. Hartung, Report of the Meeting of Austral. Assoc. for the Advancement of Science, Bd. XIX (1928), S. 159—170.

2) Gesperrt von Lüppo-Cramer.

3) E. Jordis, Kolloid-Zeitschr. Bd. 1 (1906), S. 71.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wieder ein kristallisiertes Produkt zu erhalten sucht; dieses gilt dann als Ergebnis und Ausdruck der Reaktion. Stößt man auf unkristallisierbare Körper, so wird nach einem Lösungsmittel gesucht, mittels dessen man Kristalle erhalten kann. Und findet man das nicht, so erfolgt gewöhnlich der Abbruch der Untersuchung, ‚weil nur unpraktikable Schmieren erhalten werden konnten'. Das Streben geht also von Kristall zu Kristall."

Es ist diese Bevorzugung kristallinischer Stoffe eine offenbar ganz unbegründete Einseitigkeit und eine Begrenzung der Aufgaben der Wissenschaft auf Dinge, die uns in mancher Beziehung viel weniger wichtig sind als andere.

R. Ed. Liesegang[1]) sagt über das Verhältnis der „reinen" Wissenschaftler zur Technik der Kolloide folgendes:

„Die Wissenschaft fühlt sich meist zu stolz dazu, sich von den Technikern belehren zu lassen. Dabei hat die Technik der Kolloide eine außerordentlich viel ältere Tradition als deren Wissenschaft. Wie kurz ist der Zeitraum, da man von Quincke und anderen Wissenschaftlern, die sich mit Kolloiden beschäftigten, sagte, sie arbeiteten mit Schmutz. Wie kurz ist der Zeitraum, seitdem die wissenschaftlichen Chemiker sich auch mit Stoffen beschäftigen, die nicht durch Kristallisation zu reinigen sind. Dagegen war die Technik der Urvölker eine Technik der kolloiden Materialien. Denn alle benutzten tierische und pflanzliche Rohstoffe. Sehr viel, was die Wissenschaft erst spät fand, war der Technik lange selbstverständlich. Nur kümmerte sie sich weniger um die Erfindung gelehrter Namen."

An einer anderen Stelle schildert Liesegang[2]) den Unterschied zwischen wissenschaftlicher und technischer Arbeitsweise wie folgt:

„Der Techniker ist in solchen Fällen darauf angewiesen, ein ganz bestimmtes Ziel auch wirklich zu erreichen. Er kann nicht, wie manche Wissenschaftler es tun, die Augen schließen, wenn neben vielen Tatsachen, die einer Theorie günstig sind, auf einmal eine sich zeigt, die nicht damit vereinbar ist. Denn dies kann die Erreichung seines Zieles vereiteln."

Es scheint aus den zitierten Äußerungen hervorzugehen, daß die Wissenschaftler die Kolloidforscher, zu denen ja auch weitgehend diejenigen gehören, die sich mit den Vorgängen in den photographi-

---

1) R. Ed. Liesegang, Kolloidchem. Technologie, Dresden u. Leipzig 1927, S. 2.

2) R. Ed. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. Bd. XII (1913), S. 182.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

schen Schichten befassen, noch nicht immer für gleichberechtigt ansehen. Denn uns fehlt eben die „Exaktheit", mit der man unseren Problemen nicht gerecht werden kann. Andererseits brauchen wir jene Äußerungen ja auch nicht allzu tragisch zu nehmen.

Prof. Hartung hält unsere Arbeiten für nutzlos und rät, unsere bisher vergeudete Zeit lieber auf das Studium einfacherer Systeme zu verwenden. Wahrscheinlich meint er mit den einfacheren Systemen etwa chemisch reine Silberhaloide, deren Untersuchung uns in photographischer Beziehung bisher allerdings nur wenig genützt hat. Im übrigen vermag ich nicht einzusehen, warum die Beschäftigung mit einfacheren „Systemen" etwas Wissenschaftlicheres sein soll als die Erforschung der komplizierteren Phänomene, die sich in den photographischen Schichten abspielen. Sind Biologie, Physiologie und viele andere Disziplinen weniger „Wissenschaft" als die allerdings relativ einfacheren Fächer Physik und Chemie? Mit welchem Rechte hält man das Einfachere für wissenschaftlicher als das Zusammengesetzte?

Der anscheinenden Überheblichkeit mancher „Exakten" liegt letzten Endes wohl nur das Vorurteil zugrunde, daß nur die mathematische Aufmachung eine Angelegenheit zur Wissenschaft stempele. Unglücklicherweise trägt zum Teil der große Immanuel Kant[1]) hieran die Schuld. Denn er hat einmal gesagt:

„Ich behaupte aber, daß in jeder besonderen Naturlehre nur so viel eigentliche Wissenschaft angetroffen werden könne, als darin Mathematik anzutreffen ist."

Seitdem wird Kant gern als Kronzeuge bei der auch heute sehr modernen Überschätzung der Mathematik herangezogen. Aber Kant schrieb jenen Satz vor fast 150 Jahren und seitdem hat sich die Welt doch auch geändert[2]). Und man findet doch auch heute gelegentlich Äußerungen von Männern, die etwas von der Sache verstehen müssen, die aber doch auch von einer Überschätzung der Mathematik reden. So schreibt Philipp Lenard[3]), der Entdecker

1) Immanuel Kant, Metaphysische Anfangsgründe der Naturwissenschaft, Riga 1787, Vorwort S. VIII.

2) Selbst ein so stark mathematisch eingestellter Naturphilosoph wie Bernhard Bavink (Ergebn. u. Probl. d. Naturw., 4. Aufl., Leipzig, Verlag Hirzel, 1930, v. 598) sagt über jenen Kantischen Satz: „Kant hat in seinen gesamten Werken keinen Serkehrteren Satz als diesen ausgesprochen."

3) Philipp Lenard, Große Naturforscher, München 1929, S. 191. Schon Faraday, Philosophic. Magazine Vol. XIII, 4. Ser. (1857), S. 238, zitiert nach Fr. Zöllner, Wiss. Abhandl. Bd. I, Leipzig 1878, S. 151, bestreitet dem Mathematiker als

der Kathodenstrahlen und Nobelpreisträger für Physik in seinem schönen Buche: „Große Naturforscher“:

„Man überschätzt allgemein die Wichtigkeit und Wirksamkeit der Mathematik bei der Naturforschung. Wohl muß die Forschung stets auf das Maßmäßige (Quantitative) ausgehen; aber die grundlegenden maßmäßigen Beziehungen, auf deren Auffindung es allein ankommt, haben sich stets als von nur höchst einfacher Art gezeigt.“

Jedenfalls sollten nicht nur wir Techniker, sondern alle, die bisher glaubten, an einer photographischen Forschung mitzuarbeiten, sich nicht durch einseitige Äußerungen im Sinne von Hartung irreführen lassen.

---

solchem jedes besondere Vorrecht bei der Beurteilung und Kritik von Prinzipienfragen, indem er, wörtlich übersetzt, sagt: „Ich begreife nicht, wie ein mathematisch geschulter Verstand, lediglich als solcher, irgendeinen Vorrang über einen gleich scharfen, aber nicht mathematischen Kopf besitzen soll, wenn es sich um die Durchdringung eines wirkenden Naturprinzips handelt. Der Mathematiker kann aus sich selbst niemals die Erkenntnis irgendeines neuen Prinzips dieser Art zutage fördern.“

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Nachtrag zum Abschnitt 2

dieses Bandes:

Die Herstellung von farbenempfindlichen Schichten.

Von Dr. W. Dieterle.

Nach der Entdeckung der „Pina-Sensibilisatoren“ in den damaligen Höchster Farbwerken hatte die Forschung auf diesem Gebiete zwar nicht halt gemacht, wohl aber blieb den wenigen Laboratorien, welche sich mit der Synthese der Cyanine befaßten, ein grundlegender Fortschritt auf lange Jahre hinaus versagt. Als im Weltkriege die Sensibilisatoren, mit welchen die panchromatischen Fliegeremulsionen des französischen, englischen und amerikanischen Heeres hergestellt wurden, nicht mehr beschafft werden konnten, machte sich eine Reihe von Wissenschaftlern des Auslandes daran, die Pina-Farbstoffe selbst herzustellen, und darüber hinaus — unter Aufwendung beträchtlicher Forschungsarbeit — neue zu erzeugen. So ist es zu erklären, daß eine Reihe von grundlegenden neuen Untersuchungen in englischen und amerikanischen Hochschul- und Industrie-Laboratorien entstanden sind. In Deutschland war im Kriege und besonders in den Jahren nach dem Kriege eine Weiterforschung nur mit den bescheidensten Mitteln möglich. Nach einer Pause von Jahren sind aber auch in Deutschland die Forschungen wieder aufgenommen worden. Besonders O. Fischer und W. König mit Mitarbeitern haben in zahlreichen Publikationen die Theorie der Sensibilisatoren in hohem Maße gefördert und eine Reihe von neuen Unterklassen und Einzelvertretern hergestellt bzw. aufgefunden.

In dem letzten Jahrzehnt ist das Gebiet der Sensibilisatoren für die reine Wissenschaft ein besonders interessantes geworden. Zahlreiche Publikationen des In- und Auslandes sind ein Zeichen für das große Interesse, welches an einer Reihe von Hochschulen dem so umfangreichen Gebiete der Cyanin-Farbstoffe entgegengebracht wird. Noch viel mehr als für die reine Forschung jedoch ist für die Industrie der photographischen Negativ-Materialien die

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sensibilisierung von grundlegender Bedeutung. Man kann sagen, daß die Frage der Sensibilisierung gegenüber der Herstellung der Emulsion in keiner Weise an Wichtigkeit zurücktritt. Bekanntlich geht das Streben der photographischen Industrie nach wie vor dahin, bei feinem Korn eine möglichst hohe Empfindlichkeit gegen das Aufnahmelicht, also Bogen- und in neuerer Zeit mehr und mehr Nitralicht, zu erzielen. Künstliches „warmes“ Licht enthält — energetisch ausgedrückt — nun einen weit höheren Anteil an Gelb und Rot als an Violett und Blau. Wird also die an sich nur für Violett und Blau empfindliche Emulsion noch für Gelb und Rot sensibilisiert, so wird die Gesamt-Empfindlichkeit — auch wenn die längerwelligen Strahlen nur verhältnismäßig unvollständig ausgenutzt werden — gegen das künstliche Licht außerordentlich erhöht. Die Technik ist heute so weit, daß die Empfindlichkeit einer Negativ-Emulsion gegen Nitralicht durch den Zusatz des Sensibilisierungsfarbstoffes auf den 8-fachen Wert erhöht werden kann.

Bei dieser Tatsache wird es verständlich, daß gerade die Industrie der Negativmaterialien für Kunstlicht dem Gebiet der Sensibilisatoren besondere Aufmerksamkeit geschenkt hat und dies in noch steigendem Maße tut. Eine reiche wissenschaftliche und Patent-Literatur legt Zeugnis hiervon ab.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

NAMENVERZEICHNIS.

(Ziffern bedeuten Seitenzahlen.)

A.

Adams 32. 47. 62. 63. 66.
Adinolfi 32. 117.
Agfa (photographische Abteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G.) s. auch „I. G. Farbenindustrie A.-G.“ 2. 32. 38. 44. 45. 47. 52. 54. 67. 103. 133. 148. 253. 256.
Albert E. 201.
Andresen 137.
Angerer 32. 53. 67.
Angerer E. von 324.
Anschütz 102.
Arens H. 223. 244. 256. 263. 267. 321. 335.
Attout 5. 110.
Aussiger Chemische Werke 134.

B.

Babo 10. 31.
Bäckström 185. 186.
Badische Anilin- und Sodafabrik 94. 103. 104. 115. 117.
Baeyer A. 104. 105. 106. 108. 110. 117.
Baker J. K. 267.
Balser 190.
Bancroft W. D. 280.
Barbier 29f. 32. 66. 83. 88. 91.
Barlet 67.
Basel, Gesellschaft für Chemische Industrie 103. 190.
Bavink B. 342.
Bayer, Farbenfabriken vormals Friedr. B. und Co. 14. 21. 24. 30. 32. 79. 80. 99. 103.
Becquerel 4.
— Edm. 318.
Benda 103.
Bene E. 277. 278.
Bernthsen 117. 137.
Beyer C. 45. 58. 66.
Biehringer 100. 102.
Biltz M. 252. 256. 260.
Binder 129. 134. 185. 186. 187. 328.
Bindschedler 117. 145. 173. 185.
Bloch O. 32. 37. 38. 67. 76. 77. 80. 84. 91.
— O. F. 185.
Blömer 80.
Bodenstein M. 323.
Bollmann 117.
Book 12. 13. 31. 45. 66.
Bossel 185.
Braunholtz 37. 55. 64. 66. 71. 80.
Briggs 67.
Browning 32. 35. 67. 88. 91.
Bull 26. 28.
Bullock 187.
Busch 117.
B.....s 31. 45. 66.

C.

Calmels 32. 168.
Calvet 163.
Calzavara 229.
Caro 104.
Caroll B. H. 221. 276. 308.
Carrara A. 229.
Carroll 67. 91.
Cassella L. u. Co. 103.
Charpmael 80.
Ciba s. Basel.
Clark W. 187.
— L. M. 80.
Clayton 5. 110.
Cleveland 186.
Coehn A. 261. 323.
Cohen 32. 35. 67. 88. 91.
Colour Index 17. 25. 30. 43. 52. 63. 95. 110. 116. 175.
Companie Nationale des Matières Colorantes 170.
Crabtree 163. 187.
— J. I. 292. 308. 310. 317. 339.
Cros 5.
Crowther 185. 186.
— R. E. 307.

D.

Dansi 186.
Darier 103.
Daur 190.
Davis 32. 66.
— R. 272. 273.
Decker 12. 13. 31. 33. 35.
Dehio H. 213.
Dieterle W. 2. 67. 191. 193. 219.
Döbner 24. 31.
Dorp, Van 11. 13. 16. 31. 44. 66.
Ducos du Hauron 5.
Dundon 26. 27. 28. 30. 67. 91. 103. 163. 187.
— M. L. 206. 209. 217. 219. 292. 308. 310. 317. 339.
Dürr H. 2. 219. 225. 269. 298. 311. 318.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Dürrschnabel 185.
Duseberg 44.
Dustan 94. 95. 103.
Duval 100. 103.

E.

Eastman-Kodak-Co. 57. 65. 67. 217. 218. 219.
Eberhard 5.
—-Gotha 103.
Eckhard 5.
Eder J. M. 1. 2. 3. 5f. 9. 12. 15. 26. 27. 28. 30. 31. 54. 56. 61. 63. 91. 92. 103. 112. 113. 117. 118. 119. 123. 124. 126. 130. 135. 143. 146. 165. 170. 171. 192. 193. 194. 196. 201. 208. 209. 229. 230. 243. 246. 249. 251. 259. 273. 309.
Eggert J. 131. 186. 192. 212. 223. 244. 256. 263. 267. 321. 337.
Einstein A. 323.
Elberfeld, Farbenfabriken s. Bayer.
Ellingworth 32. 35. 67. 88. 91.
Emmermann C. 213. 311.
Etablissements Poulenc frères, les 103.
Ewer 103.

F.

Fajans K. 193. 194.
Faraday M. 342.
Fechner 254.
Fierz-David 30. 79. 121. 148. 176.
Fischer H. 64. 66.
— O. 16. 31. 35. 36. 37. 44. 46. 47. 52. 53. 59. 66. 80. 93. 94. 102. 117.
— W. 44.
Fisher N. I. 190.
Foige K. 253.
Formstecher F. 307.
Frankenburger W. 193.
Freund 122. 132.
Freundlich H. 303.
Friedländer 117.
Fröhlich 103.
Fromherz H. 193.
Fuchs 162. 187.

G.

Garnotel 129. 187.
Georgievics 170.
Gerber u. Co. 103.
Gesellschaft für Chemische Industrie s. Basel.
Geygèr 137. 185.
Gibson K. S. 272. 273.
Gorini 186.
Götze 190.
Gräbe 102.
Grauaug 162. 187.
Guilleminot P. 91.
Guilleminot O. 226. 229.
Gulbransen 32. 35. 67. 88. 91.
Gutekunst 57. 64. 66.

H.

Haase 97. 102.
Haeger E. 318.
Haller 32. 47. 62. 63. 66.
Hamer Fr. M. 14. 32. 36. 37. 38. 47. 48. 53. 55. 65. 66. 67. 70. 72. 74. 75. 76. 77. 78. 80. 84. 87. 88. 91. 125. 132. 140. 147. 157. 158. 159. 160. 161. 164. 167. 168. 170. 177. 181. 186. 187. 188. 190. 224. 276. 308.
Handa 31.
Hantzsch 121.
Harris 42. 44. 74.
Hartung E. J. 340. 342. 343.
Hauff J. 299.
Hauron, Ducos du 5.
Heisenberg E. 256. 260.
Heller G. 105. 117.
Heller H. 31.
Hemmer 109. 117.
Herzka 185.
Hewitt 9. 94. 95. 103.
Hildebrand 127.
Hinterberger 5. 201.
Hirschler 32. 118.
Höchst, Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning 14. 22. 25. 26. 28. 32. 33. 35. 45. 52. 57. 62. 67. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 91. 110. 123. 125. 144. 186.
Hoehn 186.
Höfchen 13. 15. 16. 31. 48.
Hoffmeyer 105. 117.
Hofmann A. W. 10. 31. 33. 35. 38. 39. 41. 44. 69. 71. 73. 80. 93. 102. 104. 117. 137. 185.
Holmes 118.
Homann 44.
Homolka 125. 143. 144. 168. 186. 188.
Hoogewerff 11. 13. 16. 31. 44. 66.
Hopmeyer 90. 153.
Hubbard D. 67. 91.
— B. 221.
Hübl A. 21. 25. 28. 31. 32. 56. 66. 107. 114. 118. 171. 186. 200. 202. 203. 210. 220. 222. 223. 252. 259. 292. 300. 301. 302. 303. 304. 308. 339.

I.

I. G. Farbenindustrie A.-G. (siehe auch „Agfa“) 2. 54. 66. 168. 186. 187. 188. 189. 190. 218. 252.
Ilford-Gesellschaft 125. 168.

J.

Jacobsen 38. 41. 44.
Jacobsohn 4. 86.
— K. 221. 228. 230. 309. 311. 315. 316.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Jones L. A. 263.
Jordis E. 340.
Julius 80. 91.
Jung G. 261. 323.

K.

Kant I. 342.
Kaufmann 13. 14. 16. 20. 24. 31. 33. 34. 35. 36. 37. 81. 91. 158. 161. 187.
Kehrmann 130. 138. 141. 173. 185. 186.
Kieser K. 81. 91. 253.
Kieser H. 276. 323.
Kilchling 31.
Kleist 190.
Kögel 126. 171. 183. 186. 187.
— G. 278. 285.
Kolthoff 28. 31. 32.
König E. 2. 3. 5. 6. 7. 8. 22. 25. 29. 32. 42. 52. 59. 61. 67. 81. 83. 86. 118. 123. 125. 155. 182. 185. 186. 187. 190. 194. 276. 277. 314. 315. 332.
König W. 14. 31. 32. 33. 35. 37. 44. 47. 48. 51. 52. 53. 66. 67. 68. 70. 72. 74. 75. 76. 77. 79. 80. 81. 82. 83. 86. 87. 89. 91. 120. 153. 161. 188. 190. 201.
Königsberger 31.
Körner 93. 94. 102.
Kramer 186.
Krantz 44.
Kropf F. 321.
Kruyt 31.
Kuhn 190.
Kühn 187.
— H. 312. 317.
Kutzleb 255.

L.

Lagorio A. v. 253. 254. 255.
Landau 90. 153.
Landauer 185.
Lea, Carey 279. 328.
Le Royer 113. 117.
Lehmann E. 277. 304. 308. 337.
Leiber F. 231. 232. 261.
Lenard Ph. 342.
Leonhard A. u. Co. (Farbwerk Mühlheim) 99. 103.
Leszynski W. 196. 327.
Lewschin 103.
Liebig H. v. 117.
Liesegang R. Ed. 341.
Löwenstein L. 273.
Lubowich 67.
Luckiesh 251.
Ludwig 122.
Lueg P. 219.
Luer 187.
Lumière 122. 123. 163. 167. 185. 186. 296. 297.
— u. Jougla 83. 91.
Lund 32. 47. 66.
Lüppo-Cramer 2. 7. 32. 67. 86. 91. 122ff. 126. 127. 128. 129. 130. 131. 133. 141. 145. 146. 150. 155. 157. 163. 169. 171. 183. 185. 186. 187. 188. 190. 193. 194. 196. 202. 205. 224. 228. 269. 278. 279. 281. 284. 286. 287. 288. 290. 291. 293. 294. 296. 300. 302. 304. 305. 306. 307. 309. 310. 311. 313. 317. 318. 319. 320. 322. 324. 325. 326. 328. 329. 330. 332. 334. 335. 336. 337. 338. 339. 340.

M.

Marić 100. 102.
Masius H. 303.
Masslenikoff 186.
Matières Colorantes, Comp. Nat. 170.
Matthaei 253.
Mauge 186.
Mauz E. 283. 313.
May 64. 66.
Mees 64. 66.
Mees C. E. K. 267. 273.
Meidinger W. 323.
Meier W. 70. 74. 75. 76. 79. 80.
Ménier 10.
Mente 185.
— O. 307.
Mercier 123.
— F. 328.
Merz 10. 31.
Messinger 186.
Meyer H. 117. 188. 328. 339.
— R. 105. 117.
Miethe 12. 13. 19. 31. 32.
— A. 213.
Mikeska 62. 66.
Miller 24. 31.
Mills 14. 15. 16. 23. 32. 33. 35. 37. 44. 47. 48. 51. 55. 60. 64. 66. 69. 70. 71. 79. 80. 83. 85. 91. 185.
Moir 32. 51. 67.
Mol J. C. 311.
Monsanto Chem. Works, St. Louis 117.
Moudgill 100. 101. 103.
Mudrovčić 9. 130. 187. 190.
— M. 305. 339.
Müller 10.
Muller 186.

N.

Nadler 10. 31.
Naef 97. 102.
Narbutt J. 306. 310.
Nernst 31.
Neugebauer P. V. 260. 309. 311.
Newton 26. 28.
Nicholson 93.
Nietzki 22. 29. 117. 137. 185.
Ninck A. 230.
Noddack W. 192. 273.
Noelting 118. 185.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

O.

Odams 48. 51. 60. 66. 71. 80.
Odencrants 186.
Ordish 33. 35.
Orndorff 109. 117.
Ostwald Wi. 256.

P.

Palkin 63. 66. 67.
Papesch 187.
— O. 309.
Pathé Cinéma 170. 186.
Pearon 67.
Philips 61.
Pick 103.
Pinahandbuch 19. 25. 27. 28. 44. 54. 56. 58. 61. 63. 86. 92. 107. 110. 117. 201.
Pinnow 100. 102.
Plotnikow J. 340.
Pollak 80. 91. 153. 187.
Pope 14. 23. 28. 32. 42. 44. 47. 55. 66. 85. 91.
Poulenc Frères, Etablissements 103.
Prelinger O. 252.
Price T. Slater 323.

R.

Raczkowski 102.
Raper 15. 32. 48. 66. 83. 91.
„Recorder“ 187.
Reimer 44.
Reitstötter J. 131. 186. 337.
Renger-Patzsch 298.
Renwick 122. 185.
Richard 187.
Riera y Punti 186.
Riesz 80. 91. 153. 187.
Rosenhauer 15. 32. 48. 66. 67. 159. 161. 188.
Roser 81. 91.
Roß 186.
Rossi 186.
Roßner 37.
Ruh 5.

S.

Saas 118.
Sachs 167.
— G. 275. 276. 336. 337.
Salm 31.
Schaposchnikoff 185.
Scheibe 35. 36. 37. 38. 40. 44. 46. 64. 66.
Scheuing 165. 187.
Schiller Fr. 289.
Schmidt H. H. 279.
Schmieschek U. 231. 248.
Schoen 67.
Schröter 117.
Schuloff 80. 82. 84. 86. 87. 89. 90. 91. 125. 143. 146. 148. 149. 150. 153. 155. 157. 181. 182. 185. 186. 187.
— R. 275. 276. 277. 284. 304. 336. 337.
Schultz 8. 117.
— -Sellack C. 193.
Schumann 5. 12.
Schwarzschild 249.
Seidl K. 338.
Sergeant A. F. 311.
Seyewetz 122. 123. 163. 167. 185. 186.
— A. 296. 297.
Shaw 187.
Sheppard 31. 188.
— S. E. 276. 338. 339.
Sihvonen V. 278.
Skraup 10.
Smith 80. 89. 91. 159. 161. 185. 186.
Spalteholz 11. 12. 19. 20. 31. 32. 33. 35.
Stähli n 29.
Stammreich 9. 181. 186. 187.
— H. 277. 292. 304. 308. 337.
Stange 117.
Steigmann 159. 162. 163. 178. 185. 186. 187. 188.
Steigmann A. 196. 278. 285. 334.
Steiner W. 194.
Stenger 31. 181. 186.
Stewart J. K. 32. 47. 66.
— R. P. 311.
Strübin 33. 34. 35. 91.

T.

Tailfer 5. 110.
Terenin 32.
Terrisse 103.
Thiele 50.
Thüring 9. 186.
Tollert H. 313. 325. 326. 327.
Traube 12. 19. 32.
— A. 213.
Treichel 14. 32. 80. 87. 91.
Trillat 102.
Trivelli A. P. H. 276. 306.

U.

Ullmann 97. 100. 102.

V.

Valenta 5. 19. 24. 26. 31. 88. 92. 102. 103. 105. 117. 118.
Vallette E. 208. 210. 211.
Valette L. G. 158. 161. 187.
Viterbi 91.
Vogel 3ff. 12. 16. 31. 38. 44.
— H. W. 192. 211. 252. 292. 304. 337.
Vonderwahl 13. 14. 16. 20. 24. 31. 35. 37.
Vongerichten 13. 15. 16. 31. 39. 40. 44. 48.

W.

Wagner 163. 190.
Wall E. J. 308. 315.
Walter R. 194. 219. 328. 339.
Walters 32. 66.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Waterhouse 4. 5. 104. 110. 118.
Weigert 187.
— F. 323.
Weil 185.
Weinland 185.
Weißenberger 202.
Wendt 188.
Wieland 165. 187.
Wightman 188. 276.
Williams 9f. 16. 31. 32.
Winterstein 190.
Wise 32. 47. 54. 66.
Wishart 14. 16. 32.
Witt 137. 172.
Wolff 185.
Wolter K. 311.
Wratten 66.
Wulff P. 328.
Wurm-Reithmayer 185.

Z.

Zeh W. 219. 223.
Zeiss Ikon 227. 272.
Zierold 41.
Zipfel Charlotte 312.
Zsigmondy 103.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SACHVERZEICHNIS.

(Ziffern bedeuten Seitenzahlen.)

A.

Abschwächung des latenten Bildes durch Desensibilisatoren 225. 307 f.
Absorption von Bromsilbersol. Verschiebung 193. 194.
Absorptionskurven 216.
Absorptionsspektrum u. Umkehrung 284.
Acidität (von Emulsionen) 198. 228.
Adsorptionsverdrängung 290. 302.
Akridinfarbstoffe als Sens. 8; Allgem. **92**; Spez. **92** bis **102**. 120f.; als Des.-Zusatz 168.
Akridingelb als Sens. 5. 92. 95. **96** bis **99**; als Des.-Zusatz 143. 146. 168.
Akridinorange (NO) 92. 95. **99** bis **102**.
Aktinalverfahren 122.
Akzeptoren 192. 193. 226.
Aldehydgrün 4.
Alizarinblau 7.
Alizarindirektblau B 167.
Alizarinfarbstoffe 7.
Alkali des Entwicklers, Wirkung auf Des. (s. auch Karbonat) 127. 129.
Alkalien 193. 228.
Alkalirotbraun G R 7.
Alkohol in Badelösung 200. 201. 217.
Allgemeinempfindlichkeit 204.
Allozyanin 9. 66. 218.
Amethystviolett 140.
Amido- s. Amino-
Amidol 280. 336.
— als Des. 123. **133**. 134.
Aminoflavindulin 143f. 177.
Aminogruppe in Desensibilisatoren 130. 141.
Aminoisozyanine 23. 29f. 83.
p-Aminophenol als Entw. (s. auch Rodinal) 139.
Aminopinazyanole 55. 83.
Ammoniak (in Badelösung) 200. 201. 228f.
Ammoniak-Emulsion, Sensibilisierung von 198. 228.
Ammoniakalische Silberlösung s. „Silbersalzlösung, ammoniakalische“.
Ammonmolybdat als Des. 132.
Amylzyanin 16.
Anilingrün 4.
Anilinrot 5.
Anorganische Desensibilisatoren 132f.
Anstriche, farbige 251.
Anthrachinonabkömmlinge **167**. 176.
2-Anthrachinonsulfosaures Natrium 167.
Anthrachinonviolett 167.
Anthrazenblau 7.
Apomorphin 168.
Aposafranin 141.
Aposafranine, saure 141.
Apozyanine 32 bis 35.
Äquivalenzgesetz von Einstein 323.
Astraphloxin FF 79.
Astraviolett B 79.
Äthyleosin 7. 112.
Äthylrot 8. 12. 13. 16. **19**ff. 31. 33. 213. 282.
Äthylviolett 5. 8. 105. **114** bis **117**. 121. 165.
Äthylzyanin 8. 18f. 206. 214. 286. 288. 302. 303.
— T 19. 282. 286.
Aufhebung der Desensibilisierung durch Halogenakzeptoren 329. 334.
Augenempfindlichkeit 244. 259.
— bei Dunkeladaption 267.
Auramin 166. 170.
Aurantia **163**. 175. 177.
Aurin 166.
Ausbleichen des desensibilisierten latenten Bildes durch Infrarotlicht 225. 269.
Ausbleichreaktion und spektrale Absorption 284.
— und Zeiteffekt 320.
Ausbleichreaktionen und die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz 319.
— und Konzentrationsanomalien dabei 290.
Ausbleichung durch Desensibilisatoren 278f. 282. 286.
Ausbleichung, Bedingungen hierbei 294.
—, direkte im Lichte 278.
— panchromatischer Schichten 301.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ausbleichung durch Rotlicht 225.
Austauschadsorption 283. 289. 291. 300. 302.
Auswässerungsgrad 211.
Autochromplatten 230.
Azalin 8. 44.
Azine 7. 136. **136** bis **144**. 173. 177.
Azofarbstoffe als Sens. 6. 7; als Des. 140. 164. **166**f. 168.
Azokarmin X 143.
Azomauve 7.
Azozyanine 158. 159.

B.

Badeverfahren 199. 200. 201.
Basische Farbstoffe, Anwendung 200.
Basischer Scharlach N 170f. 224.
Baumwollenschwarz B 7.
Becquerel-Effekt auf Jodsilber 318.
Bengalrose s. „Rose bengale"
Benzidinfarbstoffe 7.
Benzoflavine 96.
Benzonitrolbraun 7.
Benzonitroldunkelbraun 7.
Benzopurpurin 7.
Berliner Blau, Filter aus 223.
Bildzerstörung bei der Hellichtentwicklung 306.
Bindschedlers Grün 145. 173. 337.
Bismarckbraun 167.
Blau-Empfindlichkeit 204. 206.
Blaufilter 213.
Bleu Coupier 8.
Brenzkatechin als Entw. 127. 139. 148, Kalium-Eisenverb. 129.
Brillantdelphinblau B 145.
Brillantgrün 165. 166. 282.
Brillantheliotrop 2 R 143.
Brillantrhodulinrot 143. 282. 284. 295.
Borax in Badelösung 202. 218.
Bromakzeptoren und Desensibilisierung 325f.
Bromionen 227. 228.
— und Isozyanine 286.
— und Sensibilisierung 290.
Bromkörper 193.
Bromwasser als Des. 132.

C.

(s. auch K.)

Capriblau 280. 295. 305. 337.
Carbimgruppe in Des. (s. auch Chinonimidbindung) 172.
Chemischer Sensibilisator, Begriff 192. 226.
Chinaldinmethylsulfat 284. 304.
Chinolinblau 16. 214.
Chinolinrot 8. 9. **38** bis **44**. 120.
Chinolinrotabkömmlinge 44.
Chinon als Des. 134.
Chinondiimid 135. 145. 172.
Chinonimid 135. 172.
Chinonimidbindung in Des. 135. 145. 159.
Chinonimidfarbstoffe 123. 133; Allgem. **135**f.; Spez. **136** bis **146**. 172 bis 174. 176f. 181.
Chinosol 168.
Chloramingelb GG 168.
Chlorophenin Y 168.
Chlorophyll 4. 208.
Chlorsilber, ammoniakalisches 229. 230. 231.
— und Desensibilisierung 295.
—, Sensibilisierung von — 198.
Chlorwasser als Des. 132.
Chromalaun als Des. 132.
Chromsäure als Des. 129. 132.
Chromsaures Kali als Des. 132.
Chrysanilin 92 bis 95.
Chrysoidin **166**f. 170. 171. 224. 282.
Chrysoidinabkömmlinge 167.
Chrysosulfitverfahren 122. 129.
Cölestinblau B 145.
Coxinverfahren 122. 129.
Cyanine 196. 207. 214. s. auch „Zyanine"

D.

Densograph 245.
Desensibilisateur Calmes, le 168.
Desensibilisatoren, anorganische 132f.; Definition 122; Entdeckung 122ff.; Einwirkung auf die Entwicklungsdauer 126f. 139. 148. 149. 150. 169. 171; farblose 127f. 130. 146. 148. 149. 167. 179. 183.; in feuchtem Zustand 159. 163f. 165; theoretische 125. 126. 131f. 182; Zerstörung des Bildes durch D. 122. 125. 132. 133. 143. 159. 160. 161. 167. 170. 171.
— als optische Sensibilisatoren 305.
— als oxydierende Farbstoffe 276.
— und Schleierbildung 337.
Desensibilisierte Schichten, stationärer Zustand auf diesen 319.
Desensibilisierung 224.
—, anomale 291.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Desensibilisierung und Bromakzeptoren 325f.
— farbenempfindlicher Platten 305.
— und Konzentration der Farbstoffe 292.
— lichthoffreier Platten 298.
— panchromatischer Schichten 301f.
—, Theorie 276f.
Desensitol 168. 307.
Dextrin gegen die Ausflockung 127.
1,1′-Diallylthiokarbozyanin 75.
Diamido- s. Diamino-
Diamineralblau 7.
3,6-Diaminoakridin **96**. 99.
1,3-Diamino-N-alkyl(aryl)phenazoniumsalze 142.
1,3-Diaminochlor-N-phenylphenazoniumchlorid 142. 189.
Diaminoisozyanine 23. 29f.
1,3-Diamino-N-methylnaphthophenazoniumsalze 142.
1,3-Diamino-methyl-N-phenylphenazoniumchlorid 142. 189.
1,3-Diaminooxyäthyl-N-phenylphenazoniumchlorid 142. 189. 190.
1,3-Diaminooxymethyl-N-phenylphenazoniumchlorid 142. 189.
2,4-Diaminophenol (s. auch Amidol) 123. 133.
Diamino-N-phenylnapthophenazin und -oniumsalze 141.
Diamino-N-phenylphenazoniumsalze (s. auch Phenosafranin) 130. 141. 142. 188f.
Diaminopinazyanole 55. 83.
Diaminoresorzin als Des. 134.
Diamintiefschwarz Cr 7.
1,1′-Diamylthiokarbozyanin 69. 75.
1,1′-Diamylzyanin 10. 11. 16 bis 18.
Dianilgelb 168.
Dianilschwarz G u. R 7.
6,6′-Diäthoxy-1,1′-diäthylisozyanin 27.
Diäthoxy-1,1′-diäthylpinazyanol 55. 56.
1,1′-Diäthyl-2,4′-dimethyl-6,6′-diäthoxydizyanin 62f.
1,1′-Diäthyl-2,4′-dimethyldizyanin 58 bis 61.
1,1′-Diäthyl-4,4′-dimethylpinazyanol 58 bis 61.
1,1′-Diäthyl-β-naphthokarbozyanin 56 bis 58.
1,1′-Diäthyl-2,6,4′,6′-tetramethyldizyanin 58 bis 61.
1,1′-Diäthyl-3,3,3′,3′-tetramethylindokarbozyanin 79.
1,1′-Diäthyl-4,6,4′,6′-tetramethylpinazyanol 58 bis 61.
1,1′-Diäthylisozyanin 12. **19** bis **22**. 23.
1,1′-Diäthylpinazyanol 52 bis 54.
Diäthylsafranin 284.
1,1′-Diäthylthiozyanin 73.
1,1′-Diäthylzyanin 18f.
Diazoresorufin 7.
Diazoschwarz 3 B u. BHN 7.
Diazurinblau 167.
Dibromdinitrofluoreszein 163. 175. 282.
Dibromfluoreszein 5. 8. 110. 207; Kaliumsalz 111, Natriumsalz 111.
Dichlortetrajodfluoreszein 113f; Kaliumsalz 114; Natriumsalz 114.
Dicyanin 217. s. auch „Dizyanin“
Dijodfluoreszein 8. 207. 282; Natriumsalz 113.
p-Dimethylaminoanil des Pikolinaldehyds 158. 159. 175.
2,7-Dimethyl-3,6-diaminoakridin 96 bis 98.
6,6′-Dimethyl-1,1′-diäthylisozyanin 26f.
1,1′-Dimethyloxokarbozyanin **76**f. 79.
Dimethyl-p-phenylendiamin 168.
1,1′-Dimethylpinazyanol 54. 55. 75.
1,1′-Dimethylpseudozyanin 37.
1,1′-Dimethylthiokarbozyanin **74** bis **76**. 79.
Diphenylmethanfarbstoffe 166.
Dizyanin 8. 46. 48. 50. **58** bis **61**. 63. 64.
— A 9. 61. **62**f. s. auch „Dicyanin“
—, einfacheres Homologes 60. 63.
Dreifarbendruck und -projektion, Lichtfilter für 266.
Dunkelkammerbeleuchtung 223.
Dunkelkammerfilter (Schutzfilter) 267., s. auch „Lichtfilter“.
Dupfilm 213.

E.

Echtneutralviolett B 142.
Edinol als Des. 134.
Eigenempfindlichkeit 204f.
Einsteinsches Aequivalenzgesetz 323.
Eisenoxalat als Des. 134.
Eisenverbindungen als Des. 129. 132. 134.
Eisenvitriol als Des. 134.
Eisenzitrat als Des. 134.
Energienivellierer 248.
Energieverteilung, spektrale, der Hefner-Lampe 248.
—, —, des Sonnenlichtes 272.

Energieverteilung, spektrale, des künstlichen Sonnenlichtes 272.
Entfärbung von Isozyaninen 202.
Entwickler als Des. 123. **133** bis **135**.
Entwickler-Oxydationsprodukte 123. 328. 338.
Entwicklungsbeeinflussung durch Farbstoffe 339.
Eosin 5. 6. 8. 104. 105. 106. **110** bis **112**. 113.
— A G 111; B N 111; bläulich 112; extra B A 111; extra G N 111; 3 G 111; 6 G 111; nitriertes 163; spritlöslich 7. 112.
Eosine, Sensibilisierung mit 200. 210.
Eosinscharlach 163. 175.
Erika B extra 168.
Erythroapozyanine 33 bis 35.
Erythrochrom 52.
Erythrochrome 216.
Erythrosin 6. 8. 43. 44. 74. 107. 112. **112** bis **113**, 200. 210. 282. 288. 290. 296. 297. 301. 305. 315. 316. 333.
Erythrosin B extra rein 112. 113, 6 G 113, nitriertes 163.
Erythrosin-Filtergelb 113. 212.
Erythrosinsilber, s. Silbererythrosinat.
Essigsäure in Badelösung 202. 219.
Eurhodine 136. **144**. 174.
Extra-Rapid-Emulsion 199.

F.

Farbanstriche 251.
Farbenempfindliche Platten und Desensibilisierung 305.
Farbenempfindlichkeit photographischer Schichten, Messung der 243.
—, mit Farbentafeln 251.
—, mit Farbentransparenten (Farbensensitometern) 258.
—, mit monochromatischem Licht 245.
Farbenkreis, Ostwaldscher 253.
—, neutraler 253.
Farbensensitometer (Farbentransparente) 258.
Farbensensitometrie 243.
Farbentafeln 251.
Farbentransparente 258.
Farbstoffwirkungen bei Schleierreaktionen 339.
Farbtemperatur 272.
Farbwiedergabe 257.
Feinkörnige Emulsionen 198. 199. 205.
Ferrozyankalium 193; als Des. 132.
Filter, Licht- s. Lichtfilter.
Filterwirkung von Farbstoffen im Entwickler s. Schirmwirkung.
Flavindulin 132. 144. 168. 174. 182. 280. 339.
Flavindulinabkömmlinge **143**f. 168.
Fluoreszein 103ff. **107** bis **110**. 110. 207; Alkalisalze 106. 109; -Ammoniak 109; nitriertes 163.
Fluoreszenzblau 145.
Formylviolett 4 B u. S 7.
Forschung, photographische und „exakte“ Richtung 340.
Fuchsia 140.
Fuchsin 92. 93. 94. 114. 136. **164**f. 170. 176. 280. 282. 284. 294. 295.

G.

Gallohimmelblau 145.
— B 145.
Gallozyanin 145.
Gaslichtpapier, Herscheleffekt auf diesem 306.
Gelbfilter 213. 265.
Gentianaviolett 146.
Gentianin 146.
Glyzin als Des. 133. 134; als Entw. 139. 169.
Glyzinkorinth 7.
Glyzinrot 7.
Gradation 205. 213.
Grau, gleichhelles 252.
Graugläser 272.
Grenadin 7.
Grünblaufilter 317.
Grünempfindlichkeit 259.
Grünnachbelichtung desensibilisierter Schichten 311f.
Guineagrün G 166.

H.

Halogen 192.
Halogenakzeptor 192.
Halogenkörper 193.
Haltbarkeit 197. 212. 227. 233.
Haltbarkeit von Sensibilisierungsfarbstoffen 195. 219.
Hefner-Lampe, Spektrum der 245.
—, Energie des Spektrums der 247.
—, Helligkeit des Spektrums der 249.
—, — — — — , bei Dunkeladaption 268.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Hellichtentwicklung, Bildzerstörung hierbei 306.
Helligkeit, Additivität der 258.
— der Anstrich- (, Natur-, Pigment-)Farben 252. 258.
— der Farben 244.
— des Sonnenspektrums 260.
— der Spektralfarben 244. 249.
— des Spektrums der Hefner-Lampe 249.
— — — — — bei Dunkeladaption 268.
Herscheleffekt 225. 284. 306. 307. 310.
—, seine kurzwellige Grenze 313.
— auf Jodsilber 318.
— und Solarisation 324. 326.
Hexaäthyl-pararosanilin 114 bis 117.
1,3,3,1′,3,3′-Hexamethylindokarbozyanin **77** bis **78**. 79.
Hexanitrodiphenylamin 175.
Homoaposafranin 141.
Homokol 8. 30f. 213.
Hydrierungs-Dehydrierungstheorie 285.
Hydrierungstheorie 126. 171. 183.
Hydrochinon als Des. 134; als Entw. 127. 139. 146. 148. 149. 150. 163. 169.
Hydroxylion 193.
Hypersensibilisierung 226. 316.

I.

Indamine 136. 137. **145**. 173.
Indazin M 143.
Indischgelb 164. 166.
Indoinblau 140. 166.
Indoinblau R 140.
Indokarbozyanine 70. **77** bis **79**; als Farbstoffe 79.
Indoleninrot **77** bis **78**. 79.
Indolfarbstoffe 68. 70. 72. 77 bis 79. 88. 120.
Indophenole 136. **145**.
Indopseudozyanine 72. **77**.
Indozyanine, Allg. **67** bis **72**; Spez. **77** bis **79**. 120. 190.
Indulin 143.
Indulinblau 143.
Induline 7. 136.
Indulinscharlach 127. **142**f. 149. 150. 174.
Infrarot 218. 219.
—, Abschwächung durch 225.
Infrarotlicht, Ausbleichen des desensibilisierten Bildes durch 225. 269.
Intensitätsfaktor bei der Belichtung des Jodsilbers 320.
Irisamin 166.
Irisblau 7.
Isochinolinrot 31. **39**. **42**ff. 124. 282. 288. 290. 296. 297. 301. 315.
Isokol 8. 30f.
Isophenosafranin 130.
Isozyanine 6. 207. 213; Allgem. **9** bis **16**; Spez. **19** bis **31**. 35. 44. 49. 79. 81. 82. 83. 85. 87. 120. 130. 177.
— mit Alkoxygruppen 23. 27; mit Aminogruppen 23. 29. 83; mit höheren Alkylen am Stickstoff 20. 23. 26; mit komplizierteren Ringen 23; methylierte 23f.; aus Napththochinaldin 22f.; substituierte 22ff.
— und Bromionen 286.
— als Desensibilisatoren 281.
Isozyaninhomologe 23ff.

J.

Janusblau 140.
Janusfarbstoffe 140f. 166.
Janusgelb, Ester 164. 166.
Janusgelb R 167.
Janusgrün B 140f. 282. 295. 337.
Janusgrün B u. G 140f.
Janusschwarz I 141.
Jodkalium als Des. 122. 132.
Jodsäure als Des. 132.
Jodsilber, Becquereleffekt auf diesem 318.
—, Intensitätsfaktor auf diesem 320.
—, Einfluß des 198.
Jodwasser als Des. 132.
Juterot 129.

K.

K-Film 219.
Kadmiumzyanid als Des. 133.
Kaliumbichromat als Des. 132.
Kaliumchromat als Des. 132.
Kaliumferrozyanid 193; als Des. 132.
Kapriblau 145.
Karbidschwarz 7.
Karbonat, Einwirkung auf Des. 158. 159. 160. 161. 164.
Karbothiozyanin s. „Thiokarbocyanin“
Karbozyanine 22; Allg. **44** bis **52**; Spez. 52 bis 66. 68. 72. 79. 83. 120. 161. 177. 178.
Kardinal 170.
Keimbloßlegung 279.
Keimisolierung 278. 285. 289.
Keimvergiftung durch Farbstoffe 339.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Kobaltzyanid 133.
Kochemulsion, Sensibilisierung von 198. 228.
Kollodiumemulsion, Sensibilisierung von 203.
Kombination von Farbstoffen 220.
Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Zyklammoniumbasen Sens. Allg. **80** bis **84**; Spez. **84** bis **90**. 120; Des. **146** bis **158**. 175. 177; Sens. u. Des. 178 bis 181; von Nitrosoanilinen mit Zyklammoniumbasen 158 bis 161. 175.
Kongo 7.
Kongorubin 7.
Konzentrations-Anomalien bei den Ausbleichreaktionen 290.
Korallin 4. 7. 165.
Korngröße 198. 233.
Korrektionsfilter 263.
Kresosafranin 140.
Kristallviolett 114. 165. 282. 295.
Kryptozyanin 9. 47. 48. 50. **63** bis **66**. 218.
Kupfersalze als Des. 132,

L.

Lauthsches Violett 146.
Lepidinkarbozyanin 207.
Lepidinzyanin 2**1**4.
Lepidozyanine 16 bis 19.
Licht, rotes, Abschwächung des latenten desensibilisierten Bildes durch dieses 309 u. f.
Lichtfilter 261.
— für Dreifarbendruck und -projektion 266.
— für Mehrfarbendruck und -projektion 266.
— für Teilnegative 266.
—, tonrichtiges; Extinktionskurve 263. 250; Farbe 255. 257.
Dunkelkammerfilter s. vorliegenden Abschnitt unter „Schutzfilter".
Effektfilter 266.
Flüssigkeitsfilter 261.
Gelatinefilter 262.
Gelbfilter 265.
Gelbgrünfilter 265.
Glasfilter 261.
Korrektionsfilter 265.
Rotfilter 266.
Schutzfilter 267.
— für Auskopierpapier 270.
— für Bromsilberpapier 270.
Schutzfilter für orthochromatische Schichten 271.
— für panchromatische Schichten 271.
Sensitometerfilter 271.
Sonnenlichtfilter 273.
Tageslichtfilter 272.
Lichtgrün S F gelblich 166.
Lichtquellen 227.
Lösung von Farbstoffen 199.
Luftaufnahme 234.

M.

Magdalarot 7.
Magenta 166.
Malachitgrün 123. 165. 280. 295.
Mangandioxyd-Unterguß und Desensibilisierung 298.
Mathematik, Überschätzung derselben 342.
Medizinische Aufnahmen 234.
Mehrfarbendruck und -projektion, Lichtfilter für 266.
Meldolablau 145.
Methanol in Badelösung 202. 217. 218.
— als Lösungsmittel 199.
6′-Methoxy-6-äthoxy-1,1′-diäthylisozyanin 23. 28.
Methylalkohol s. „Methanol"
2′-Methyl-1,1′-diäthylisozyanin 23. 24.
6-Methyl-1,1′-diäthylzyanin 19.
6-Methyl-1,1′-dimethylisozyanin 23. **25**f.
Methylenblau 131. **146**. 173. 177. 276. 282. 295. 337.
Methylenblaueffekt 278.
Methylengrün 146.
— G 146.
Methyleosin 7.
Methylgrün 123. 165. 282.
Methylviolett 114. 123. 165.
Metol als Entw. 127. 146. 148. 169.
Mimosa 168.
Molybdat, Silbermolybdat 231; Ammonmolybdat als Des. 132.
Monobromfluoreszein 5. 8. 207; Natriumsalz 111.

N.

Naphthalinrot 4.
Naphthochinaldin 213.
Naphthocyanol s. Naphthozyanol
Naphthofluoreszein 7.
Naphtholgelb 163.
Naphtholgrün 315.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Naphtholorange 304.
Naphtozyanol 57. 217.
Narkose 312.
Natriumarsenit 193.
Natriumnitrit 193.
Natriumsulfit s. Sulfit.
Natriumthiosulfat 133.
Naturfarben 251.
—, tonrichtige Wiedergabe von 264.
Neol 169. 298.
Neozyanin 9. **63** bis **66**. 218. 282.
Neublau 145.
Neufuchsin 166.
Neu-Toluylenbraun 7.
Neutralgläser 272.
Neutralrot 144. 174.
Neutralviolett 144.
— B 142.
Nietzkische Regel 22. 29.
Nigrosin B 8; Spritnigrosin 143.
Nigrosine 7.
Nilblau 2 B 132. **145**. 173. 182.
Nilblau 280. 282. 295. 305. 337.
Nitrate 162.
Nitrierte Farbstoffe 162. 163f.
Nitrite 132. 162.
1-Nitroanthrachinon-2-karbonsaures Natrium 167.
Nitrobenzaldehyd, m- 284. 304.
Nitrofarbstoffe **162** bis **164**. 175. 177. 178.
Nitrogruppe in Desensibilisatoren 146. **157**. 162. 163. 164. 177. 178.
Nitroprussidnatrium als Des. 132. 162.
Nitrosodimethylanilin 159.
Noxfilm 227.

O.

Olochrom 25. 214.
Optische Sensibilisatoren, Begriff 192.
— — als Halogenakzeptoren 335.
Optischer Sensibilisator 5f. 128.
Optische Sensibilisierung durch Desensibilisatoren 305. 329. 333.
Orthochrom 213.
Orthochrom (T) 8. 22. **26f.** 28. 30f. 84. 87.
Orthochrom T 282. 288. 301. 315.
Orthochromatische Emulsionen 211.
Oxaminscharlach B 7.
Oxaminschwarz B R 7.
Oxaminviolett G R 7.
Oxazine 7. 130. 136. **145**. 173.
Oxazolfarbstoffe 68. 70. 76f. 79. 91. 120.
Oxazolgelb **76**f. 79.
Oxokarbozyanine 70. **76**f.
Oxozyanine Allg. **67** bis **72**; Spez. **76**f. 120.
p-Oxy-p′-aminodiphenylamin 145.
Oxydationsmittel als Des. 132.
Oxydationstheorie 126. 171. 183.
o-Oxymethyl-p-aminophenol als Des. 134.
p-Oxyphenylglyzin als Des. 133. 134.

P.

Palatinschwarz 4 B 7.
Panchromatische Schichten und Desensibilisierung 301 u. f.
Pantochrom 83. 87f. 215.
Pararosanilin 114. 165; äthyliertes 114 bis 117; methyliertes 165.
Patentblau 166. 314.
Peptisierung des Bromsilbers durch Farbstoffe 280.
Perikol 30f.
Permanganate als Des. 132.
Persulfate als Des. 132.
Phenanthrenchinonabkömmlinge (s. auch Flavindulin, Aminoflavindulin) 167. 168.
Phenazinfarbstoffe 136. **136** bis **144**. 173f.
Phenazoniumsalze (s. auch Phenazinfarbstoffe) 141f. 173f. 176f.
Phenolponceau 7.
Phenosafranin (s. auch Safranin) 123. 129. **136** bis **139**. 141. 142. 143. 145. 149. 162. 163. 168. 169. 174. 179. 182. 276. 280. 282. 284. 291. 292. 294. 295. 298. 300. 302. 308. 321. 322. 329. 330. 333. 334. 339.
p-Phenylendiamin 145. 280. 291.
m-Phenylendiamin als Des. 134f.; als Farbstoffkomponente in Des. 166. 167.
2′-Phenylisozyanin 13. 14. 16. 23. 24.
Phloxin 7.
Phosphin als Sens. 92 bis 95, als Des. 168, als Des.-Zusatz 146.
Photographische Forschung und „exakte“ Richtung 340.
Phototechnische Emulsion 199.
Phtaleine 196. 207.
— als Sens. 6. 7.; Allg. **103** bis **107**; Spez. **107** bis **114**. 121. 164; als Des. 163. **166**. 175; Silbersalze 107.
— nitrierte 163. 166. 178.
Ph-Wert (von Emulsion) 228.
Pigmentfarben 251.
—, tonrichtige Wiedergabe von 257.
Pikrinsäure **162**f. 177.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Pinachrom 8. 19. 22. **27**f. 30f. 54. 61. 110. 124. 206. 214. 229. 282. 286. 288. 300. 301. 302. 303.
Pinachromblau 9. **55 f.** 217. 218. 286. 302.
Pinachromviolett 8. **29**f. 83. 206. 214. 229. 230. 282. 286.
Pinacyanol 215. 229. s. auch „Pinazyanol"
Pinacyanolblau 217. s. auch „Pinazyanolblau"
Pinaflavol 8, 43. 82. **84** bis **86**. 130. 146. 155f. 175. 178. 180. 209. 281. 297. 336.
Pinaflavol-Analoga **158** bis **161**.
Pinaflavole aus 6-Äthoxychinaldin 84. 87. 180; aus o-Alkoxydimethylaminobenzaldehyd 87; aus Aminochinaldinen 87f. 157; aus Chinaldin 82. 87; mit Napthalinring 88; aus subst. Pikolinen 86; mit Thiazolring 89 bis 91.
Pinaflavolgruppe Allg. **80** bis **84**; Spez. 84 bis 91. 119. 120. 125. 130. 177. 178. 182.
Pinaflavolnitrat 288. 296.
Pinagelb s. Pinakryptolgelb.
Pinagrün s. Pinakryptolgrün.
Pinakryptol 125. **148**f. 149f. 155. 169. 175. 177. 179. 299.
— aus Benzaldehyd und Chinaldin 151. 179 und Äthoxychinaldin 148. 151; aus Nitrobenzaldehyd und 6-Äthoxychinaldin 147. 148. **149**ff. 152. 155. 158. 181, und Chinaldin 127. 147. 151. 155. 158. 179, und β-Naphthochinaldin 127. 147. **149**. 152. 155. 157. 179; aus m-Nitro-p-dimethylaminobenzaldehyd und 6-Aethoxychinaldin 152. 180, und 2-Methyl-5-äthylpyridin 152. 155f., und Pikolin 147. 152. 155f. 180 (s. auch Pinakryptolgruppe).
Pinakryptolgelb 125. 130. **149**ff. 155. 169. 170. 177. 181. 278. 282. 284. 292. 294. 295. 297. 300. 301. 302. 304. 305. 308. 309. 315. 330. 331. 332. 334. 339.
Pinakryptolgrün 125. 127. 129. 144. 148. 149. 150. **168** bis **170**. 170. 176. 177. 276. 282. 291. 292. 294. 295. 302. 304. 308. 309. 314. 315. 329. 339.
Pinakryptolgruppe 125. 130. 143. **146** bis **158**. 162. 175. 176. 177. 178. 179ff. 182; Abkömmlinge von basischen Aldehyden 147. 153. 156. **157**f. 179f. 181; des Benzthiazols 153. 154. 155; Farbstoffe und Färberei 157; Zusammenstellung 151 bis 153. 178 bis 181.
Pinasafrol 168.
Pinaverdol 8. 22. **25**f. 28. 30f. 213. 229.
Pinazyanol 8. 16. 19. 31. 46. 47. 48. 49. 50. 51. **52** bis **54**. 56. 58. 60. 61. 63. 64. 68. 74. 78. 79. 86. 110. 117. 162. 215. 229. 282. 286. 288. 302. 303.
— mit höheren Alkylen am Stickstoff 54f.; nitriertes 164. 177; unsymmetrisches 48. 55.
Pinazyanolabkömmlinge (s. auch Pseudodizyanine) 54f.
Pinazyanol-Analoga **161**f. 175. 178.
Pinazyanolblau 9. **56**ff. 217.
Pinorthol I u. II 110.
Plutoschwarz G u. R 7.
Polymethinkette 215.
Ponceau 3 R 7.
Positivemulsion 199. 209.
Primulin O 168.
Prune O 145.
Pseudodizyanin 46. 58 bis 61.
Pseudoisozyanine 36.
Pseudozyanine 35 bis 38. 40. 49. 52. 68. 83. 158.
Purkinje-Phänomen 267.
Pyridin in Badelösung 221.
— als Zusatz zu Farbstoffgemischen 86.
Pyridinfarbstoffe 52. 83. 84 bis 87, mit aufgespaltenem Pyridinring 81.
Pyrogallol als Entw. 139.
Pyronin 7.

Qu.

Quecksilberchlorid als Des. 133.
Quecksilberjodid und Regression 319.
Quecksilbersalze als Des. 132. 133.
Quecksilberzyanid als Des. 133. 328.
Quellung 200.

R.

Rapidfiltergelb 113.
Rapidfiltergrün 166.
Reduktionsmittel 193. 231.
Reflexion (Remission), spektrale, von Anstrichen 251.
Registrierphotometer 245.
Regression bei der Zersetzung des Bromsilbers 278. 288. 323.
— — — — — Jodsilbers 285.
Reifungskeime und Desensibilisierung 293.
Reinheitsgrad der Farbstoffe 197.
Remission, spektrale, von Anstrichen 251.
Reziprozitätsgesetz, Abweichungen bei den Ausbleichreaktionen 319.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

R-Film 219.
Rhodamin B 282. 288. 290. 296. 297. 301. 315. 333.
Rhodamin G 282.
Rhodamin 5 G 166.
Rhodamin 6 G 282.
Rhodamine 103. 107. 121.
Rhodulinblau 143.
Rhodulinhimmelblau 143.
Rhodulinorange 99 bis 102.
Rhodulinrot 143.
Rhodulinrot G 143.
Rhodulinviolett 143.
Rodinal als Entw. (s. auch p-Aminophenol) 169.
Roh-Emulsion 199.
Röntgen-Emulsion 199. 209.
Röntgenstrahlenbild-Verstärkung durch Grünlicht 318.
Rosanilin 165.
— — A 114.
— des Alpes 7.
Rose bengale 8. **113f.** 212. 282.
Rosindulin 174.
— 2 B, G, 2 G 141.
Rosolsäure 165.
Rotempfindlichkeit 259.
Rotfilter 266.
Rotsensibilisierung durch Alkalien 193.
Rubrozyanin 9. 66. 218. 282.

S.

Saccharеosin 7.
Safranin 224.
Safranin (s. auch Phenosafranin) 8. 123. 124. 126. 127. 130. 136 bis 138. 139. 145. 168. 184. 307. 308; als Vergleichsdesensibilisator 132. 133. 140. 141. 142. 143. 144. 146. 149. 158. 159. 160. 161. 164. 166. 167. 169. 170. 171. 184.
— M N 140, T 138.
Safranine 136. **136** bis **139**. 174. 177; isomere 141; mit Naphthalinringen 140 bis 141; Wirkung bei Strukturänderungen 139 bis 142; substituierte 140 bis 142.
Safraninhaltige Desensibilisatoren 168.
Safraninon 141.
Safranol 141.
Safrosin 7.
Satroxpapier, Herscheleffekt auf diesem 306.
Saure Emulsionen s. „Acidität".
— Farbstoffe, Anwendung 200.
Säurezyanin B F 143.
Scharlach N, basischer 170f. 224. 308.
— für Baumwolle 170.
Schirmfarbstoffe 206. 212.
Schirmwirkung von Farbstoffen 110. 122. 129f. 134. 163.
Schleierbildung durch desensibilisierende Farbstoffe 337. 339.
— — quecksilberzyanidhaltigen Pyrogallolentwickler 339.
— bei Sens. 6. 130; schleiernde Sens. 84. 86. 130; bei Des. 125. 126. 130f.; schleiernde Des. 140. 141. 143. 144. 145. 146. 160. 161. 164. 165. 166. 168. 169; Verhütung 123. 126. 133. 139. 143. 146. 166. 170. 177.
Schonungstheorie der Desensibilisierung 278.
Schutzfilter 267, s. auch „Lichtfilter".
Schwarzschildeffekt 319.
Schwefelsäure als Des. 132.
Selenazolfarbstoffe 72. 91. 120.
Selenokarbozyanine 207.
Selenozyanine 72. 120.
Sensibilisatoren und Desensibilisatoren beim Jodsilber 281f.
—, Entdeckung 3ff., optische 5f. 128.
Sensibilisierung, Messung der 243.
—, — —, mit Farbentafeln 251.
—, — —, mit Farbentransparenten 258.
—, — —, mit monochromatischem Licht 245.
—, Verschiebung der 194. 216.
Sensibilisierungskurven 216.
Sensitolgreen 25. 214.
Sensitolred 52. 216.
Sensitometerfilter 271.
Sensitometrie, Farben- 243.
Setoglauzin 166.
Siedemulsion s. „Kochemulsion"
Setozyanin 166.
Silbereosinat 211.
Silbererythrosinat 211. 212. 242.
Silberion als Akzeptor 192. 226.
Silberkörper 193.
Silbersalze, Wirkung der 211. 228.
Silbersalzlösung, ammoniakalische 211. 212. 229f.
Soda, Einwirkung auf Des. s. Karbonat.
Solarisation und Herscheleffekt 324.
— als Regressionsphänomen 323.
Sonnenlichtfilter 273.
Sonnenlicht, künstliches 273.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sonnenspektrum, Energie 272.
—, Helligkeit 260.
Spektralfarbenbezeichnungen 208.
Spektrogramme 236f.
Spektrograph 235. 245.
Spektrum, äquidistantes 247.
—, äquienergetisches (energiegleiches) 243. 248.
—, äquilucentes (helligkeitsgleiches) 243. 249.
—, —, bei Dunkeladaption des Auges 267.
—, energiegleiches 243. 248.
— der Hefner-Lampe 245.
Seine Energie 247.
Seine Helligkeit 249.
— — bei Dunkeladaption des Auges 268.
—, helligkeitsgleiches 243. 249.
—, —, bei Dunkeladaption des Auges 268.
—, Sonnen-; Energie 272.
—, —; Helligkeit 260.
Spritgelb 167.
Spritnigrosin 143.
Stationärer Zustand auf desensibilisierten Schichten 319. 321.
Stickstoff-Analoga der Sensibilisatoren 158 bis 162. 175.
Stilbazoliumderivate 148.
Stufenfarbentafel 256.
Sulfit als Des. 133; Einwirkung auf Des. 123. 127. 129. 134. 146. 148. 149. 150. 158. 159. 160. 161. 164. 165.
Superpanfilm 227.

T.

Tageslichtentwickler nach Binder 129. 134. 328.
Tageslichtfilter 272.
Tanninheliotrop 140.
Tanninorange R 167.
Tartrazin 315. 404.
Teilnegative, Filter für 266.
Tetrabromfluoreszein 8. **110** bis **112**. 207; Kaliumsalz 110f.; Natriumsalz 111f.
Tetrajodfluoreszein 8. **112** bis **113**. 207.
6,6′-Tetramethyldiamino-1,1′-diäthylisozyanin 29f.
3,6-Tetramethyldiaminoakridin 99 bis 102.
Tetramethylsafranin 140.
Thalliumion 193.
Thiazine 130. 136. **145**f. 173.
Thiazolfarbstoffe 67 bis 76. 79. 83. 89 bis 91. 120. 153 bis 155. 161. 168.
Thiazolpurpur **74** bis **76**. 77. 79. 215.
Thiocarbozyanine 207. 215.
Thioflavin O u. T 168.
Thioisozyanine 71. **73**. 79. 207. 209.
—, substituierte 73.
Thiokarbozyanine 70. 72. 73. **74** bis **76**. 79.
— mit Methyl am mittelständigen Kohlenstoff 75. 215.
— mit Naphthalinkernen 75. 216.
Thiokarmin R 146.
Thiopseudozyanine 71. 72. **74**. 75. 79. 207. 209.
Thiosulfat als Des. 133.
Thiozyanine, eigentliche 70. 71. 73.
— Allg. **67** bis **72**; Spez. **72** bis **76**. 79. 120. 190.
Toluidinblau 146.
Tolusafranin 138. 139. 284.
Toluylenschwarzblau B 7.
Tonfilm 213.
Triamido- s. Triamino-.
Triaminobenzol als Des. 133.
Triaminophenol als Des. 134.
Triaminotoluol als Des. 134.
Triphenylmethanfarbstoffe (Fuchsinreihe) 93. 103; als Sens. 4. 7. 93. **105**. **114** bis **117**. 121. 165; als Des. **164** bis **166**. 176.
Trocknung 200. 228.
Tyrosin, nitriertes 163.

U.

Übersensibilisierung 226f.
Ultonal Desens 134.
Ultrarapid-Emulsion 199.
Ultrasensibilisierung 226.
Ultrazyanin W R 145.
Umkehrerscheinungen bei Desensibilisatoren 284.
Uranin N prima u. O 109. 110.
Urannitrat als Des. 132.

V.

Verarbeitung sensibilisierter Schichten 223f.
Verlängerungsfaktor 262.
Verschiebung der Absorption 194.
— — Sensibilisierung 194. 216.
Verstärkung des latenten Bildes auf desensibilisierten Schichten durch Grünnachbelichtung 311f.
Verweißlichung von Farbanstrichen 251.
Vesuvin 167.
Viktoriablau 165. 282.
Violettfilter 213.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

W.

Waschechtheit des gefärbten Bromsilbers 196. 296.
Wasserglas gegen die Ausflockung 127.
Wassersensibilisierung 201. 202.
Wasserstoffperoxyd 231.
Wirksamkeit, photographische, farbiger Lichter 244.
—, Additivität 258.
Wolframat, Silberwolframat 231. 232.
Wollechtblau G L u. R L 143.
Wollgrün S 166.
Wollschwarz 4 B u. 6 B 7.

X.

Xanthoapozyanine 33ff.
Xanthonfarbstoffe 105f. 120.

Z.

Zeiteffekt bei den Ausbleichreaktionen 320.
Zielfahne 253.
Zyanblau 295.
Zyanide als Des. 133.
Zyanin 8. 12. **16**ff. 44. 51.
Zyanine 6; Allg. **9** bis **16**; Spez. **16** bis **19**. 20. 27. 32f. 35. 44. 45. 49. 81. 82. 83. 85. 87. 120. s. auch „Cyanine“
—, methylierte 19.
— in weiterem Sinne 49. 68. 70. 75. 79. 83. 84. 109. 119f. 177.
2′-Zyanisozyanin 23. 24.
Zyankalium 133.
Zyklamin 7.
Zystin als Des. 135.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ausführliches Handbuch der Photographie.

Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. **J. M. Eder.**

Geschichte der Photographie. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Aufl.
1. Hälfte. Mit 170 Abbildungen. Im Druck.
2. Hälfte. Mit 201 Abbildungen. Im Druck.

Die Photographie bei künstlichem Licht, Spektrumphotographie, Aktinometrie und die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. 3. Auflage. Mit 409 Abb. und 10 Tafeln. 26,—, gebunden 30,—.

Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren. Von Dr. Lüppo-Cramer. 3. Auflage. Mit 126 Abb. 38,—, gebunden 41,—.

Die Photographie mit dem Kollodiumverfahren. 3. Auflage. Mit 126 Abbildungen. 17,20, gebunden 19,20.

Die Daguerreotypie und die Anfänge der Negativphotographie auf Papier und Glas. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder u. Kustos E. Kuchinka. 3. Auflage. Mit 43 Abbildungen. 4,70, gebunden 6,20.

Die theoretischen und praktischen Grundlagen der Autotypie. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder u. Dr. A. Hay. 3. Aufl 6,30, geb. 7,80.

Fabrikation der photographischen Platten, Filme und Papiere. Von Dr.-Ing. F. Wentzel. Mit zahlreichen Abb. 46,—, gebunden 48,50.

Verarbeitung der photographischen Platten, Filme und Papiere. Neu bearb. von Hofr. Prof. Dr. J. M. Eder und Dr. Lüppo-Cramer. 6. Auflage. Mit 65 Abbildungen. 30,—, gebunden 32,—.

Sensibilisierung und Desensibilisierung. Von Dr. Lüppo-Cramer unter Mitwirkung von Dr. Schuloff, Dr. G. Sachs, Dr. W. Dieterle und Dr. Biltz.

Die Sensitometrie, photographische Photometrie und Spektrographie. Mit 200 Abbildungen im Text und 10 Volltafeln. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 6. Auflage. 42,–, gebunden 44,50.

Die photographischen Kopierverfahren mit Silbersalzen (Positivprozeß). Von Dr.-Ing. F. Wentzel. 3. Auflage. Mit 58 Abbildungen und 4 Tafeln. 21,—, gebunden 23,50.

Ausführliches Handbuch der Photographie (Fortsetzung).

Das Pigmentverfahren, Öl-, Bromöl- u. Gummidruck u. verwandte photogr. Kopierverfahren. 4. Auflage. Mit 58 Abb. 27,—, gebunden 29,50.

Heliogravüre und Rotationsdruck. 3. Auflage. Mit 136 Abbildungen. 17,—, gebunden 19,50.

Die Lichtpausverfahren, die Platinotypie und verschiedene Kopierverfahren ohne Silbersalze. 3. Auflage. Von Hofrat Prof Dr. J. M. Eder und Dr. A. Trumm. 15,50, gebunden 17,50.

Lehrbücher.

Ratgeber im Photographieren. Leichtfaßliches Lehrbuch für Liebhaberphotographen. Von L. David, General a. D. 256. — 270. Auflage. 810. Tausend. Mit 102 Textabbildungen, 31 Tafeln und einer Belichtungstabelle. Taschengröße. Kartoniert 2,40.

Photographisches Praktikum. Lehrbuch der Photographie. Von L. David. General a. D., unter Mitwirkung von Reg.-Rat Dr. J. Rheden. 7./8. Auflage. Mit 388 Abbildungen, 16 Kunstdrucktafeln und 1 Dreifarbendruck. 16.—, gebunden 19,—.

Achtung, lernt richtig photographieren. Anleitung zum Photographieren. Von Dr. G. Hauberrißer †. 23.—27. neu bearbeitete Auflage. Mit 123 Abbildungen und 8 Tafeln. 1,60.

Knipsen keine Kunst. Von Ey Emo. Mit 19 Abbildungen. —,40.

Photographieren mit der Leica. Kleinfilmphotographie und -projektion. Von C. Emmermann. 5.—7. Aufl. Mit 70 Abb. 3,80, geb. 4,50.

Auf alle Preise 10% Notnachlaß!

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wie erlangt man brillante Negative und schöne Abdrucke? Von Dr. G. Hauberrißer. 21.—25. Auflage. Mit 29 Abbildungen und 18 Kunstbeilagen. 1,80.

Lehrbuch der praktischen Photographie. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Miethe und Professor O. Mente. 4. Auflage. Mit 139 Abbildungen. 8,—, gebunden 9,80.

Zur photographischen Technik. Von H. Kühn. 0,80.

Optik und Sensitometrie.

Vorträge über photographische Optik. Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Aufl. Mit 81 Abbild. und 2 Tafeln. 2,50, gebunden 3,20.

Der Gebrauch der Blende in der Photographie. Von Oberst H. Freiherr von Cles. 2 Auflage von Dr. R. Richter. Mit 37 Abbild. 1,80.

Ein neues Graukeil-Photometer. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. Mit 2 Abbildungen und 2 Tafeln. 1,30.

Meß- und Prüfungsmethoden in der photographischen Praxis, Von Dr. R. Defregger. 4,70, gebunden 5,80.

Chemie und Photochemie.

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik. Herausgegeben von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 12.—13. Auflage. 6,50, gebunden 7,50.

Vorträge über Chemie und Chemikalienkunde für Photographierende. Von H. Schmidt. 3.—4. Auflage. 2,50, gebunden 3,20.

Photographische Chemie und Chemikalienkunde. Von Reg.-Rat Professor E. Valenta. 2. Auflage.

I. Teil: **Anorganische Chemie.** 8,—, gebunden 9,80.

II. Teil: **Organische Chemie.** 9,50, gebunden 11,40.

Photochemie. Von Dr. J. Plotnikow. Mit 15 Abbildungen. 6,—.

Reifung von Bromsilbergelatine mit Ammoniak und Ammonkarbonat. Von Dr.-Ing. O. Papesch. 2,30.

Herstellung photographischer Lösungen und Behandlung photographischer Chemikalien. Von J. I. Crabtree und G. E. Matthews. Übersetzt u. bearb. von C. Emmermann. Mit 7 Abb. 4,50, geb. 5,80.

Negativverfahren.

Vorträge über die photographischen Verfahren. Von H. Schmidt. 3 Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,20, gebunden 2,80.

Die Entwicklung der photographischen Bromsilber-Gelatineplatte bei zweifelhatt richtiger Exposition. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 5. Auflage. Mit 1 Tafel. 1,40, gebunden 2,—.

Die Standentwicklung und ihre Abarten für den Amateur- und Fachphotographen. Von Dozent H. Schmidt. 3.—4. Auflage. Mit 29 Abbildungen. 1,50, gebunden 2,10.

Wie erlangt man brillante Negative und schöne Drucke. Von Dr. G. Hauberrißer. Mit 29 Abbildungen und 18 Kunstbeilagen. 1,80.

Die Mißerfolge in der Photographie. I. Teil: Negativverfahren. Von H. Müller. 6.—7. Aufl. Mit 4 Abb. und 8 Tafeln. 2,40, geb. 3,—.

Wirtschaftliches Arbeiten im Negativ- und Positivprozeß. Von H. Zaepernick. 2,20.

Die orthochromatische Photographie. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. Mit 16 Abbildungen und 10 Tafeln. 3,50, gebunden 4,20.

Ausgenommen die mit * versehenen Preise.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Der Aufbau des photographischen Bildes. Von Prof. Dr. E. Goldberg. Mit 55 Abbildungen. 2. Auflage. 5,50, gebunden 7,—.

Die Fehler im nassen Kollodiumverfahren, deren Ursache und Abhilfe. Von Fachlehrer R. Rothmaier. 0,50.

Positivverfahren
nebst Diapositivverfahren und Vergrößern.

Vorträge über die photographischen Verfahren. Von H. Schmidt. 2. Auflage. Mit 4 Tafeln. 2,20, gebunden 2,80.

Die Mißerfolge in der Photographie. II. Teil: Positivverfahren. Von H. Müller. 5.—6. Auflage. 2,40, gebunden 3,—.

Wirtschaftliches Arbeiten im Negativ- und Positivprozeß. Von Schriftleiter H. Zaepernick. 2,20.

Das Arbeiten mit Gaslicht- und Bromsilberpapieren einschließlich des Postkartendrucks, sowie einer kurzen Anleitung zur Herstellung vergrößerter Bilder. Von Chemiker P. Hanneke. 3. Auflage. Mit 35 Abbildungen und Tafeln. 3,80, geb. 4,80.

Auskopierpapiere ohne Metalltonung. Von Prof. Dr. E. Stenger. 3,40, gebunden 4,60.

Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren. Von Oberreg.-Rat Dr. E. Sedlaczek. 2. Auflage. 2,80, gebunden 3,50.

Das Kopieren bei elektrischem Licht. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 2. Auflage. Mit 22 Abbildungen und 1 Tafel. 1,50.

Neuzeitliche photographische Kopierverfahren. Ozobromprozeß, Bromsilberpigmentpapier, Pigmentgravüre, Oldruck, Bromöldruck, Katatypie, Druckschriften-Kopierverfahren. Von Dr. E. Stenger. 3. Auflage. 2,60, gebunden 3,30.

Das Pigmentverfahren, der Gummi-, Öl- und Bromöldruck und verwandte photographische Kopierverfahren mit Chromsalzen. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 4. Aufl. Mit 46 Abb. 27,—, geb. 29,50.

Der Pigmentdruck. Von H. Zaepernick. 2,—.

Das Bromöldruckverfahren und der Bromölumdruck. Von Dr. E. Mayer. 10.—11. Auflage. 3,80, gebunden 4,90.

Technik des Bromöl-Umdruckes. Von W. Zielke. Mit 12 Bildtafeln. 4,30, gebunden 5,40.

Die Selbstbereitung von Bromöldruckfarben. Von E. Guttmann. 3. Auflage. —,90.

Der Umdruck im Bromöldruckverfahren (Handpressendruck). Von E. Guttmann. 3. Auflage. 1,40.

Anleitung und Herstellung von Bromölumdrucken nach der Abreibemethode. Von H. Minuth. Mit 12 Abbildungen. 0,60.

Der Gummidruck und seine Anwendung in der künstlerischen Photographie. Von A. Meyer. Mit 4 Abbildungen und 4 Tafeln. 1,40.

Die Diapositivverfahren. Von G. Mercator. 4. Auflage. 2,—, gebunden 3,—

Handbuch des Vergrößerns auf Papieren und Platten. Von Prof. Dr. F. Stolze. Neu bearbeitet von P. Thieme. 4. Auflage.
I. Teil. 5,—, gebunden 5,70.
II. Teil. Im Druck.

Die Praxis des Vergrößerns. Von H. Zaepernick. Mit 36 Abbildungen. 3,20, gebunden 4,30.

Auf alle Preise 10% Notnachlaß!

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Retusche und Kolorieren.

Die photographische Retusche mit besonderer Berücksichtigung der modernen chemischen, mechanischen und optischen Hilfsmittel Nebst einer Anleitung zum Kolorieren von Photographien. Von G. Mercator. 8. Auflage. 2,20.

Anleitung zum Kolorieren photographischer Bilder jeder Art mittels Aquarell-, Lasur-, Oel-, Pastell- und anderen Farben. Von G. Mercator. 4. Auflage. 2,10, gebunden 3,20.

Apparate nebst Zubehör und Aufnahmetechnik.

Das Arbeiten mit kleinen Kameras nebst praktischer Anleitung zu der Entwicklung der kleinen Negative, sowie der Herstellung von Kopien und Bildvergrößerungen. Von Chemiker P. Hanneke. 6.—7. Auflage. Mit 67 Abbildungen. 2,20, gebunden 3,30.

Photographier' mit Drei-Vier und Vier-Vier. Ein Führer durch das Gebiet der Kleinfilm-Photographie. Von Dr. K. Wolter. Mit 70 Abbildungen. 2,80, gebunden 3,40.*

Die Spiegelreflexkamera. Von A. Mayer, neu bearbeitet von P. Hanneke. 3. Auflage. Mit 52 Abbildungen. 2,20, gebunden 3,30.

Die Stereoskopie. Von Dr. J. Rheden. 3. Auflage. Mit 31 Abbildungen. 2,—, gebunden 3,20.

Die Panoramenapparate. Von Prof. Dr. F. Stolze. Mit 33 Abb. 2,—.

Die Lichtfilter. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 3. Auflage. Mit 18 Abbildungen und 6 Tafeln. 4,90, gebunden 6,10.

Die richtige Belichtung. Von Dr. J. Rheden. 3. Aufl. 4,40, geb. 5,60.

Die Hilfsmittel zur Bestimmung der Belichtungsdauer. Von Dr. J. Rheden. Mit 28 Abbildungen. 4,50, gebunden 5,80.

Belichtungstabellen. Von Dr. J. Rheden. 70.—90. Taus. 4,—.

Als Ergänzung: **Monatsblätter** für die geogr. Breite 51°—57°. —,60.

Aufnahmenverzeichnis mit Belichtungsbehelf. (Für 150 Aufnahmen.) Von Ing. L. Fink. —,50.

Die Belichtungsmesser der photographischen Praxis. Von Dr. R. H. Blochmann. 2. Auflage. Mit 6 Abbildungen. 1,80.

Einführung in die Elektrizitätslehre für Photographen und Filmschüler. Von E. Koch. Mit 51 Abbildungen. 3,80, gebunden 5,—.

Photographieren bei künstlichem Licht.

Das Photographieren mit Blitzlicht. Von H. Schmidt. 3. Auflage. Mit 60 Abbildungen und 8 Tafeln. 4,—, gebunden 5,20.

Die Photographie bei künstlichem Licht, Spektrumphotographie, Aktinometrie und die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 3. Auflage. Mit 409 Abbildungen und 10 Tafeln. 26,—, gebunden 30,—.

Farbenphotographie.

Die Theorie und Praxis der Farbenphotographie mit Autochrom- und anderen Rasterfarbenplatten. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 5. Auflage. Mit 8 Abbildungen. 2,—, gebunden 2,60.

Die Photographie in natürlichen Farben mit besonderer Berücksichtigung des Lippmannschen Verfahrens. Von Prof. E. Valenta. 3. Auflage. Mit 32 Abb. und 6 Tafeln. Etwa 8,50, gebunden etwa 9,80.

Die Dreifarbenphotographie mit besonderer Berücksichtigung des Dreifarbendruckes und ähnlicher Verfahren. Von Dr. A. Freiherrn von Hübl. 4. Aufl. Mit 35 Abb. und 4 Tafeln. 4,50, gebunden 5,20.

Ausgenommen die mit * versehenen Preise.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Kalender und Jahrbücher.

Das Photo-Jahr 1932. Herausgeber: Dr. Walther Heering. Ein Ganzleinenband in Taschenformat, auf bestem Kunstdruckpapier, reich illustriert Geb. 2,50.*

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionsverfahren. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder.

Jahrgang 1921—1927. 30. Band. 3 Teile. Mit 424 Abbildungen. Jeder Teil 19,—, gebunden 21,—.

Jahrgang 1915—1920. Mit 155 Abb. 13,—, gebunden 14,20.

Frühere Jahrgänge je Band 7,20.

Künstlerische Photographie.

Künstlerische Landschaftsphotographie. Zwölf Kapitel zur Ästhetik photographischer Freilichtaufnahmen. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. A. Miethe. Neu bearbeitet von Prof. O. Mente. 6.—7. Auflage. Mit 115 Textabbildungen und Reproduktionen nach Schöpfungen hervorragender Lichtbildner. 9,—, gebunden 10,80.

Bildmäßige Photographie. Von Kunstmaler F. Matthies-Masuren. 4. Auflage. Mit 24 ganzseitigen Tafelbildern. 4,80, gebunden 6,—.

Angewandte Photographie.

Hochgebirgs- und Winterphotographie. Praktische Ratschläge für Ausrüstung und Arbeitsweise. Von Dr. Kuhfahl. 6. u. 7. Auflage. Mit 32 Bildtafeln. 3.90, gebunden 5,50.

Lichtbild und Schule. Von Prof. Dr. E. Kunzfeld. Mit 39 Abbildungen. 1,90, gebunden 2,40.*

Heimatphotographie. Die Photographie im Dienste von Heimatschutz und Heimatforschung. Von Dr. Kuhfahl. Mit 12 Abbildungen. 1,80.

Pflanzenphotographie. Von B. Haldy. Mit 9 Abbildungen. 1,80.

Tierphotographie. Von E. Lutz. Mit 8 Abbildungen. 1,80.

Architekturphotographie. Von B. Haldy. Mit 8 Tafeln. 1,80.

Kunstgewerbliche Photographie. Von B. Haldy. Mit 14 Abbild. 1,80.

Die Aktphotographie. Von L. Herrlich u. Dr. W. Warstat. Mit 9 Abb. 1,80.

Sportphotographie. Von M. Schirner. Mit 22 Abbildungen. 1,80.

Die Heimphotographie. Von A. Ranft. 3.—4. Aufl. 2,50, gebunden 3,20.

Der Porträt- und Gruppenphotograph beim Setzen und Beleuchten. Von E. Kempke. 6. Auflage. 2,—.

Bild und Film im Dienste der Technik. Von Ingenieur A. Lassally.

I. Teil: **Betriebsphotographie.** Mit 39 Abbild. 3,50, gebunden 4,20.

II. Teil: **Betriebskinematographie.** 2. Auflage. Mit 50 Abbild. Im Druck.

Lehrbuch der Röntgenographie. Von H. Traut und Oberarzt Dr. H. Engelken. Mit 103 Abbildungen. 4,—, gebunden 4,70.

Die Photoplastik. Herstellung photographischer Skulpturen und ähnliche Verfahren. Von E. Kuchinka. Mit 23 Abbildungen. 3,80.

Die Wiederherstellung alter photographischer Bilder. Von Dr. E. Stenger. 2,—.

Handbuch für die Kalkulation im Photographengewerbe mit Anleitung für eine zweckentsprechende Buchführung. Bearbeitet von J. Lüpke und F. Gellert. 2,—.

Die Photographie im Dienste der Presse. Von P. Knoll. Mit 26 Abbildungen. 2,50, geb. 3,70.

Die Photogrammetrie bei kriminalistischen Tatbestandsaufnahmen. Von Dr. F. Eichberg. Mit 21 Abbildungen. 1,60.

Auf alle Preise 10% Notnachlaß!

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

X

WALTER STEIN
BUCHBINDEREI
DRESDEN A 19
BERGMANNSTR. 38 Htr.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SLUB DRESDEN
3 0454104

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG